

На правах рукописи

Стенина Ирина Александровна

**ИОННЫЙ ОБМЕН НА КИСЛЫХ ФОСФАТАХ
ПОЛИВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2003

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук

- Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор
Ярославцев Андрей Борисович
- Официальные оппоненты:** доктор химических наук
Иванов Владимир Александрович
- доктор химических наук
Кецко Валерий Александрович
- Ведущая организация:** Кубанский государственный университет

Защита диссертации состоится « 18 » ноября 2003 г. В 11 часов на заседании диссертационного совета К 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Автореферат разослан « 17 » октября 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л.И. Очертянова

2003-A
16377

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Исследование ионной подвижности - одна из наиболее интересных и важных задач химии твердого тела. Практическая значимость этого направления несомненна. Оно сопряжено с решением ряда проблем энергетики, электротехники, экологии и многих других задач.

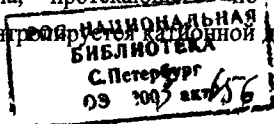
Одним из наиболее распространенных и устойчивых к водным растворам типов неорганических ионообменных материалов являются кислые фосфаты поливалентных элементов $H_xM(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($M=Ti, Zr, Sn, Ta, Sb$). Строение этих соединений относительно просто, и протекающие в них процессы можно понять на микроуровне. Существует несколько стандартных методов исследования ионной подвижности, среди которых можно отметить ЯМР и кондуктометрию. Однако собственно исследование ионной проводимости в таких соединениях осложняется ярко выраженной зависимостью проводимости от степени дисперсности образца, влажности атмосферы, анизотропией проводимости и т.д. В связи с этим представляется весьма привлекательным альтернативный метод исследования ионной подвижности - на основании данных по кинетике ионного обмена.

Исследование термодинамики и кинетики обмена протонов на катионы щелочных металлов в кислых фосфатах поливалентных элементов методом потенциометрического титрования показало, что они являются прекрасными объектами для моделирования ряда твердофазных процессов, скорость которых контролируется диффузией одного из реагентов к другому через слой образующегося продукта.

Целью настоящей работы является исследование процессов ионного обмена протонов на катионы щелочных металлов на кислых фосфатах циркония, олова, тантала и изучение на основании полученных данных ионной подвижности в продуктах обмена.

Научная новизна и практическая значимость работы заключаются в следующем:

- Получены термодинамические и кинетические характеристики обмена протона на катионы щелочных металлов на кислых фосфатах циркония, олова и тантала. Показано, что уменьшение размеров кристаллов ионообменника приводит к изменению механизма ионного обмена с гетерогенного на гомогенный.
- Установлено, что в случае обмена, протекающего по механизму «гетерогенного зерна», его скорость контролируется катионной диффузией в



формирующемся слое продукта обмена. Лимитирующей стадией в большинстве случаев является перенос протона. Установлено, что величина коэффициента диффузии в продуктах обмена является функцией рН контактирующего раствора. На основании полученных данных предложены основные механизмы дефектообразования в исследуемых системах. Показано, что скорость ионного обмена зависит от природы присутствующего в растворе аниона. Предложено уравнение диффузии, позволяющее учесть дополнительные вклады процессов дефектообразования в кинетику ионного обмена.

- Впервые обнаружено «колебательное» изменение скорости на первой стадии ионного обмена на кислом фосфате циркония для всех исследованных катионов, что обусловлено формированием неравновесных фаз на поверхности частиц. Показано, что этот процесс является основной причиной расхождения литературных данных по термодинамике ионного обмена. Установлено, что сосуществующие в ходе ионного обмена твердые фазы оказывают существенное взаимное влияние, приводящее к изменению кинетических параметров ионного обмена.
- С помощью метода ЯМР на ядрах ^{23}Na , ^1H , ^7Li охарактеризована подвижность катионов в продуктах обмена на кислых фосфатах циркония и тантала. Показано, что гидратация соединений облегчает переход катионов в подвижное состояние. Предложен механизм этого процесса и проведена оценка его энергии активации. Полученные результаты находятся в соответствии с данными по кинетике ионного обмена.

Результаты работы могут представлять интерес для специалистов, работающих в области химии твердого тела, исследования процессов ионного обмена, дефектообразования, ионной подвижности.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования термодинамики и кинетики ионного обмена протонов на катионы щелочных металлов на кристаллических кислых фосфатах циркония, олова и тантала.
2. Новый метод исследования процессов дефектообразования, протекающих в ходе ионного обмена.
3. Обнаруженный на основании данных по кинетике ионного обмена эффект образования неравновесных фаз. Исследование взаимного влияния фаз с помощью ЯМР спектроскопии и кинетики ионного обмена.

Апробация работы: Результаты исследований представлены на конкурсах-конференциях научных работ ИОНХ РАН (1998, 2000), XVI и XVII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 1998 и Казань, 2003), XVI, XVII и XX Всероссийских симпозиумах молодых ученых по химической кинетике (1998, 1999 и 2002), 9-ой, 10-ой, 11-ой Международных конференциях по твердофазным протонным проводникам (SSPC-9, Bled, Slovenia, 1998; SSPC-10, Montpellier, France, 2000; SSPC-11, Guildford, UK, 2002), IV, V, VI Всероссийских семинарах по магнитному резонансу (Ростов-на-Дону, 1998, 2000, 2002), Всероссийской конференции “Кинетика электродных процессов и ионно-электронный транспорт в твердых электролитах” (Екатеринбург, 2000), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2000» (Москва, МГУ), Международной конференции «Мембранные и сорбционные процессы» (Сочи, 2000), Всероссийской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 2001).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 16 статьях и 15 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 97-03-33736, 00-03-32050, 03-03-32439), программы INTAS – Aral Sea (грант № 00-1058), комплексной программы РАН “Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе”, программы «Университеты России» (гранты № 015.06.01.029 и УР.06.01.032) и 6^{ого} конкурса-экспертизы научных проектов молодых ученых РАН по фундаментальным и прикладным исследованиям (грант № 125).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 153 страницах печатного текста, содержит 19 таблиц и 54 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 232 наименования.

Основное содержание работы

1. В обзоре литературы рассмотрены данные по теории дефектообразования и методам исследования ионной подвижности в твердых телах, по термодинамике и кинетике ионного обмена на неорганических ионитах, а также данные по строению и свойствам кислых фосфатов

поливалентных элементов. Раздел завершается формулировкой основных задач исследования.

2. Экспериментальная часть

Изложены методики синтеза кислых фосфатов циркония, олова, тантала и их производных, результаты анализа полученных соединений, а также описаны приборы, используемые для проведения физико-химических исследований. Кристаллический кислый фосфат циркония получали по «фторидной» методике, при кипячении раствора, содержащего оксихлорид циркония, плавиковую и фосфорную кислоты. Мелкокристаллический кислый фосфат олова (циркония) синтезировали кипячением раствора, содержащего ортофосфорную кислоту и пентагидрат хлорида олова (оксихлорид циркония), в течение двух недель с добавлением 10-20 объемных процентов азотной кислоты для получения кристаллического продукта в случае фосфата олова. Дигидрат кислого фосфата тантала получали ионным обменом, исходя из калиевого аналога, синтезированного твердофазным методом из эвтектического расплава мета- и пирофосфатов калия.

Исследуемые соединения разделяли на фракции с помощью вибрационного грохота Analysette 3-Pro. Для дальнейших исследований использовали фракции с размером частиц 0.045-0.063, 0.063-0.125, 0.125-0.25 и 0.25-0.5 мм. Средний размер кристаллов для каждой фракции крупнокристаллических соединений рассчитывали путем статистической обработки микрофотографий по двум линейным размерам 20-40 кристаллов. Размер частиц мелкокристаллических соединений определяли по уширению линий рентгенограмм (область когерентного рассеивания). В качестве стандарта использовали крупнокристаллический кислый фосфат циркония, полученный по «фторидной» методике.

Рентгенофазовый анализ исследуемых соединений осуществляли с помощью дифрактометра ДРОН-2 и камеры Гинье-де-Вольфа FR-552 на излучении Cu-K α . Полученные рентгенограммы оцифровывались с помощью сканера Hewlett-Packard ScanJet 5470c и специально разработанной программы. Микрофотографии исследуемых веществ получали с использованием растрового электронного микроскопа JSM-U3, распределение элементов исследовалось методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа с использованием структурно-аналитического комплекса на базе данного микроскопа и системы WinEDS фирмы Getac. Термогравиметрический анализ образцов проводили на термоанализаторе TGD-7000 фирмы Ulvac Sinku-

Riko в интервале температур 290-1070 К на воздухе в платиновых тиглях. Скорость нагрева составляла 10 К/мин, навески 30-60 мг. Спектры ЯМР на ядрах ^{23}Na и ^6Li продуктов обмена на кислом фосфате циркония регистрировали при 298 К с помощью спектрометра Bruker MSL-300 с Фурье преобразованием и вращением под магическим углом (скорость вращения 3 000 Гц) при частоте 79.89 и 116.6 МГц (90° импульс, 6 мкс). В качестве стандарта для определения величины химического сдвига использовали 0.1 М растворы хлоридов натрия и лития. Съёмку спектров ЯМР на ядрах ^1H и ^7Li продуктов обмена на кислых фосфатах тантала и циркония проводили с использованием спектрометра широких линий Varian-WL-112 при напряженности магнитного поля 30 и 8 МГц в интервале температур 77-350 К и спектрометра Tesla BS-567A, модифицированном для регистрации широких линий, при частотах 90 и 15 МГц. Для потенциометрического титрования использовали рН-милливольтметр Mettler-Delta 340. Величину рН автоматически фиксировали каждые три секунды. О протекании ионообменных процессов судили по изменению величины рН растворов.

Равновесные значения рН находили экстраполяцией экспериментальных данных в координатах $1/t$ - рН на нулевое значение $1/t$, что соответствует бесконечному времени протекания процесса.

Методика эксперимента. Для изучения происходящих в ходе ионного обмена на кислых фосфатах циркония и олова процессов к 0.5 ммоль исследуемого вещества приливали по 20 мл растворов хлоридов щелочных металлов известной концентрации и интенсивно перемешивали смесь в течение 5 - 10 мин для солей натрия и 24 ч для солей лития, калия, бария. В случае кислого фосфата тантала сначала приливали 25 мл дистиллированной воды и выдерживали при интенсивном перемешивании в течение 20 мин до установления равновесия. После этого последовательно вводили растворы хлоридов щелочных металлов (в случае кислого фосфата тантала) и 0.1 М растворы соответствующего гидроксида при интенсивном перемешивании до завершения обмена для всех соединений. Температуру поддерживали равной 298 ± 1 К с помощью термостата.

3. Обсуждение результатов

3.1. Термодинамика ионного обмена

3.1.1. Кислый фосфат циркония

Обмен H^+/M^+ на кристаллическом кислом фосфате циркония происходит посредством дрейфа границы раздела между исходной и вновь формируемой

фазами без образования твердых растворов типа $M_xH_{1-x}Zr(PO_4)_2 \cdot nH_2O$, что подтверждается данными РФА и потенциометрического титрования. Обмен протонов на ионы натрия протекает в две стадии с образованием $NaHZr(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ и $Na_2Zr(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (рис. 1), а на ионы лития в три стадии, с образованием дополнительной фазы состава $Li_{1.5}Ho_{0.5}Zr(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (рис. 2).

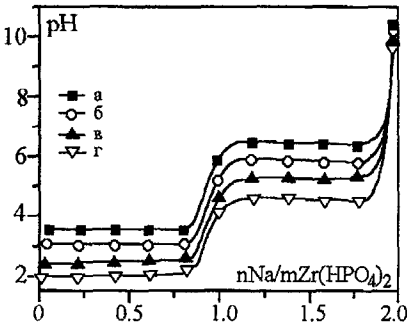


Рис.1. Зависимость равновесных значений pH от степени замещения протонов на ионы натрия на $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ для растворов с исходной концентрацией NaCl 0.025 (а), 0.1 (б), 0.4 (в) и 1.6 М (г).

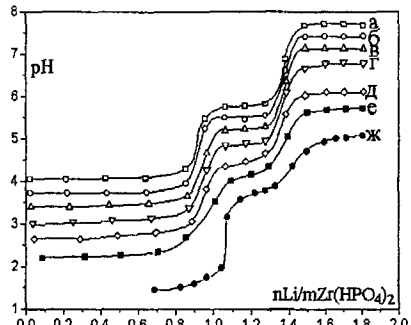


Рис.2. Зависимость равновесных значений pH от степени замещения протонов на ионы лития на $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ для растворов с исходной концентрацией LiCl 0.04 (а), 0.1 (б), 0.2 (в), 0.4 (г), 0.8 (д), 1.5 (е) и 2 М (ж).

Полученные величины констант равновесия и энергий Гиббса для процессов обмена H^+/M^+ на кислот фосфате циркония приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Термодинамические характеристики ионообменных процессов H^+/M^+ на кислот фосфате циркония.

Уравнение реакции обмена $X=Zr(PO_4)_2 \cdot nH_2O$	K_{298}	ΔG_{298} , кДж/моль
$H_2X + Li^+ = LiHX + H^+$	$(2.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	14.3 ± 0.1
$LiHX + 0.5Li^+ = Li_{1.5}Ho_{0.5}X + 0.5H^+$	$(6.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	24.0 ± 0.1
$Li_{1.5}Ho_{0.5}X + 0.5Li^+ = Li_2X + 0.5H^+$	$(8.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	34.7 ± 0.1
$H_2X + Na^+ = NaHX + H^+$	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	10.7 ± 0.2
$NaHX + Na^+ = Na_2X + H^+$	$(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	27.0 ± 0.1
$H_2X + K^+ = KHX + H^+$	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	10.2 ± 0.2
$KHX + K^+ = K_2X + H^+$	$(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	38.0 ± 0.5
$H_2X + \frac{1}{2} Ba^{2+} = Ba_{0.5}HX + H^+$	$(3.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	14 ± 1
$Ba_{0.5}HX + \frac{1}{2} Ba^{2+} = BaX + H^+$	$(2.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	32 ± 2

Для нейтральных и слабощелочных растворов селективность кристаллического фосфата циркония изменяется в ряду $Li^+ < Na^+ \approx K^+$. В щелочных растворах становится предпочтительней сорбция ионов натрия.

3.1.2. Кислый фосфат олова

Равновесные значения рН для обмена H^+/Na^+ и H^+/Li на мелкокристаллическом кислом фосфате олова существенно различаются, повышаясь от точки к точке, что свидетельствует об образовании твердых растворов в ходе ионного обмена.

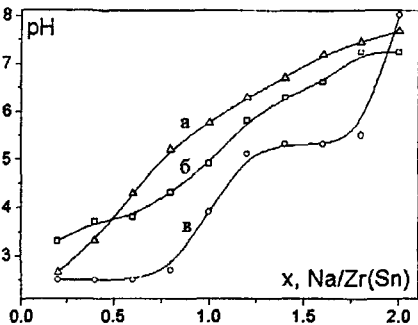


Рис.3. Зависимость равновесных значений рН от степени замещения протонов на ионы натрия на мелкокристаллическом кислом фосфате олова (а) и на кислом фосфате циркония с различным размером частиц: 8 нм (б), 100 мкм (в) для растворов с исходной концентрацией NaCl 0.1 моль/л.

Наиболее вероятно, что причина различия схем протекания обменных процессов для кислых фосфатов циркония и олова заключается в том, что $Sn(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ получен в виде мелкокристаллического осадка. Уменьшение размера частиц кислого фосфата циркония также приводит к постепенному изменению вида кривой титрования и исчезновению на них пологих участков (плато) (рис. 3). Это обусловлено тем, что свойства частиц на поверхности кристалла существенно отличаются от таковых в объеме. С ростом доли поверхности для частиц малого размера, процентное содержание функциональных групп с отличными от объема свойствами растет, что приводит к образованию твердых растворов.

Термодинамические характеристики для ионообменных процессов H^+/M^+ на кислом фосфате олова приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Термодинамические характеристики ионообменных процессов H^+/M^+ на кислом фосфате олова.

Уравнение реакции обмена $X=Sn(PO_4)_2 \cdot nH_2O$	K_{298}	ΔG_{298} , кДж/моль
$H_2X + Li^+ = LiHX + H^+$	$(9.3 \pm 1.5) \cdot 10^{-4}$	17 ± 2
$LiHX + 0.5Li^+ = Li_{1.5}H_{0.5}X + 0.5H^+$	$(4.7 \pm 1.5) \cdot 10^{-5}$	25 ± 2
$Li_{1.5}H_{0.5}X + 0.5Li^+ = Li_2X + 0.5H^+$	$(1.1 \pm 1.5) \cdot 10^{-5}$	28 ± 2
$H_2X + Na^+ = NaHX + H^+$	$(8.0 \pm 1.7) \cdot 10^{-4}$	18 ± 3
$NaHX + Na^+ = Na_2X + H^+$	$(9.1 \pm 1.5) \cdot 10^{-6}$	29 ± 2

Кислый фосфат олова характеризуется почти одинаковым сродством к ионам лития и натрия. Разница в свободной энергии Гиббса для последовательных стадий замещения протона близка к 10 кДж/моль, что значительно меньше, чем для аналогичных ионообменных процессов на кислом фосфате циркония (таблица 1).

3.2. Кинетика ионного обмена

3.2.1. Кислый фосфат циркония

Кинетика ионного обмена может определяться одним из следующих процессов: диффузией ионов металла к поверхности сорбента, скоростью химической реакции на границах раздела сорбент/раствор, замещенная/незамещенная фаза или диффузионными процессами внутри твердой фазы. В пользу того, что протекающие ионообменные процессы на кислом фосфате циркония лимитируются диффузией, свидетельствует как квадратичная зависимость скорости обмена от толщины слоя продукта, так и от размера фракции исследуемых кристаллов.

Для расчета коэффициентов диффузии на основании данных по кинетике ионного обмена использовалось уравнение, выведенное для случая обмена в гетерогенном зерне с подвижной границей раздела фаз:

$$J = 2 \pi D c_0 h \Delta\mu / RT \ln(r_0/r) \quad (1)$$

где J – поток диффундирующих ионов, c_0 – концентрация подвижных ионов, $\Delta\mu$ – разность химического потенциала между поверхностями раздела фаз, h – высота, r и r_0 – внутренний и внешний радиусы цилиндра.

3.2.1.1. Вторая стадия обмена. Процессы дефектообразования

Зависимости коэффициентов диффузии и рН от времени протекания процесса обмена на второй стадии изменяются синбатно. При этом коэффициент диффузии практически не зависит от концентрации ионов щелочного металла. На графиках зависимости $\lg D$ - рН можно выделить три практически линейных участка (рис. 4). Тангенсы углов наклона, полученные при аппроксимации зависимостей логарифма коэффициента диффузии от величины рН с помощью линейных регрессий типа:

$$\lg D = (A \pm \Delta A) + (B \pm \Delta B) \cdot \text{pH} \quad (2)$$

для интервалов значений рН 5.4-6.6, 7-8.7 и 9-11, составляют в среднем $+(0.8 - 1.1)$, $-(0.9 - 1.0)$ и $-(0.35 - 0.5)$. Минимальные значения коэффициента диффузии во всех случаях достигаются при рН=6.7-6.8.

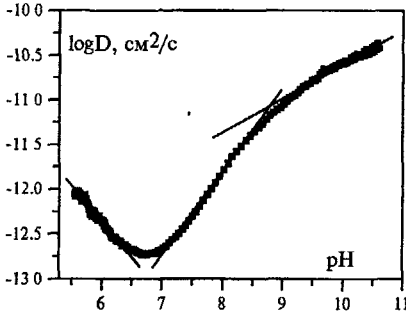


Рис.4. Линейные участки на кривой зависимости логарифма коэффициента диффузии от величины pH раствора для приливания 4 мл NaOH на второй стадии обмена при исходной концентрации NaCl 1.6 М.

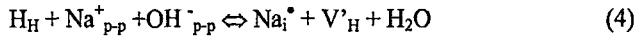
Величину коэффициента диффузии, с точностью до постоянного множителя, можно выразить как произведение концентрации дефектов и их подвижности. Причиной изменения скорости протекания диффузионных процессов является различие концентраций дефектов. Значения тангенсов углов наклона линейных участков зависимости логарифма коэффициента диффузии от величины pH (рис. 4) дают возможность судить о механизмах образования протонных дефектов.

При значениях pH от 7 до 9 протонные вакансии (V'_H) могут образовываться в результате установления сорбционного равновесия:



что соответствует прямопропорциональной зависимости коэффициента диффузии от активности ионов водорода в растворе (коэффициент «В» в уравнении (2) равен 1). Образование большого числа заряженных дефектов в объеме образца энергетически затруднено, поэтому при высоких значениях pH необходима компенсация заряда протонных вакансий в объеме. Заряд дефектов может компенсироваться за счет одновременной сорбции на поверхности противоионов.

Ион натрия, имея существенно больший размер, лишь с невысокой вероятностью может разместиться в позиции иона водорода. Более вероятным представляется смещение иона натрия в междоузлие (i) с одновременным замещением в решетке одной или двух молекул воды. При этом позиция протона оказывается вакантной:



Величина $[H_H]$ соответствует концентрации протонов молекул воды. Поскольку из соображений стехиометрии, концентрации $[Na^+_i]$ и $[V'_H]$ равны, можно полагать, что каждая из них при равновесии должна быть пропорциональна квадратному корню из активности гидроксид-ионов в растворе. Близкая к

таковой зависимость коэффициента диффузии от активности ионов водорода наблюдается в области высоких значений pH.

При $\text{pH} < 7$ преобладающим типом дефектов становятся протонные междоузлия, образующиеся в соответствии с уравнением квазихимической реакции:



С использованием предложенного нами соотношения (в автореферате опущено), учитывающего зависимость коэффициента диффузии от активности реагентов в растворе, была произведена оценка распределения концентрации дефектов различного типа (C) по толщине диффузионной зоны (r) (рис.5). При этом учитывали, что смена механизма дефектообразования происходит при концентрации вакансий, равновесной с раствором, имеющим $\text{pH}=9$. Основное изменение концентрации протонных дефектов происходит в узком участке диффузионного слоя, соответствующем минимальной суммарной концентрации дефектов (рис.5 а).

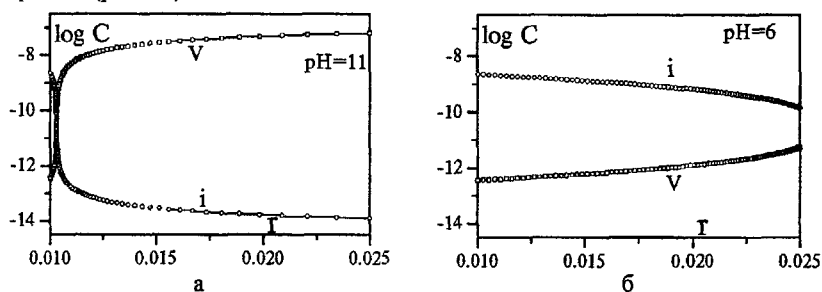


Рис.5. Расчетное распределение концентрации протонных дефектов по толщине диффузионного слоя для различных значений pH раствора.

Исходя из полученных данных можно предложить следующий механизм дефектообразования. Резкое изменение концентрации ионов водорода в растворе в момент приливания щелочи приводит к быстрому изменению концентрации дефектных центров в ионообменнике. Дефекты, образуясь на поверхности, диффундируют к границе раздела двух твердых фаз. Поэтому их концентрация может приближаться к “равновесной” лишь вблизи поверхности частиц, убывая при удалении от нее. Действительно, протонные вакансии аннигилируют на границе раздела твердых фаз за счет захвата протона из $\text{NaNZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Поэтому концентрация дефектов должна убывать при перемещении вглубь кристалла, а усредненная величина коэффициента диффузии - по мере увеличения длины диффузионного слоя. Наконец, при

приближении к равновесным значениям рН величина эффективного коэффициента диффузии незначительно понижается при переходе реакции в “квазистационарный режим”. Величины коэффициентов диффузии при этом оказываются практически не зависящими от толщины диффузионного слоя (рис. 6), так как активности ионов натрия и протонов на обеих поверхностях раздела оказываются одинаковыми. Это приводит к постоянству концентраций дефектов по всей толщине образца.

Для третьей стадии обмена H^+/Li^+ и второй – обмена H^+/K^+ и H^+/Ba^{2+} характерны почти линейные зависимости логарифма коэффициента катионной диффузии от величины рН. Тангенс угла наклона зависимости “lgD-рН” для них в общем случае близок к единице. Величина эффективного коэффициента диффузии практически не зависит от концентрации ионов щелочных металлов в растворе. Поскольку понижение рН приводит к уменьшению величины коэффициента диффузии, можно заключить что перемещение катионов происходит по вакансионному механизму (3).

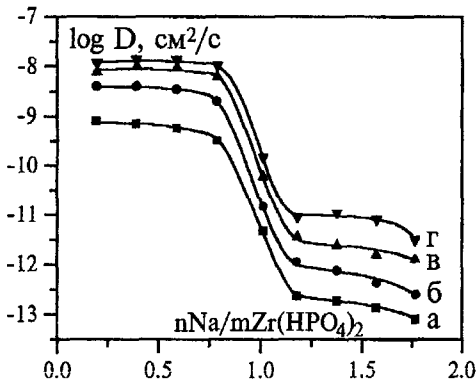


Рис.6. Зависимость логарифма коэффициента диффузии на “квазистационарном” участке протекания процесса от количества прилитой щелочи при исходной концентрации NaCl 0.025 (а), 0.1 (б), 0.4 (в) и 1.6 М (г).

3.2.1.2. Первая стадия обмена. Образование неравновесных фаз

На первой стадии обмена H^+/Na^+ наблюдается промежуточное уменьшение скорости реакции (Рис. 7 а, б), что обусловлено следующим явлением. Исходный образец является двухфазным (рис. 8 а). В момент приливания щелочи величина рН достигает 11. Этого достаточно для протекания реакции обмена и по второй стадии с образованием на поверхности фазы $Na_2Zr(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (рис. 8 б). В то же время толщина слоя этой фазы ничтожно мала. Поэтому скорость ее формирования значительно превышает

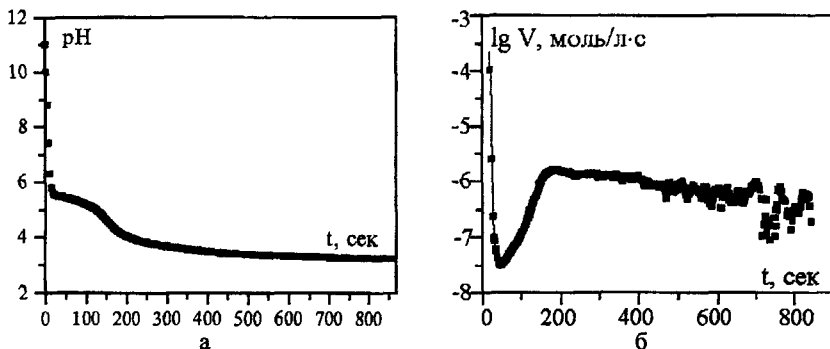


Рис.7. Зависимости величины pH (а) и логарифма скорости обмена (б) от времени при титровании $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ со средним размером частиц 0.24 мм в присутствии 0.1 М раствора NaCl (после приливания 4 мл 0.1 М NaOH).

скорость протекания обмена по первой стадии, которая лимитируется диффузией через слой однозамещенного фосфата существенно большей толщины. В кристалле одновременно перемещаются две границы раздела, соответствующие протеканию процессов обмена по первой и второй стадиям. Однако скорость перемещения границы раздела фаз $NaNZr(PO_4)_2 \cdot 5H_2O / Na_2Zr(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ оказывается значительно выше. При достижении значений pH близких к 6, что соответствует положению равновесия для реакции обмена по второй стадии, градиент активности ионов водорода во внешнем диффузионном слое продукта приближается к нулю. Поэтому скорость диффузии катионов через внешнюю поверхность частиц ионита замедляется.

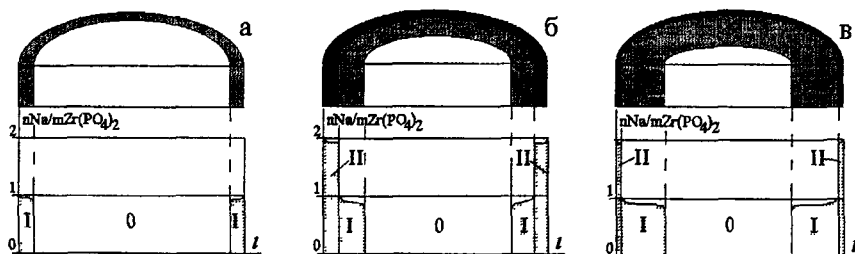


Рис.8. Изменение фазового состава и распределение концентрации ионов натрия ($nNa/mZr(PO_4)_2$) в кристалле на первой стадии обмена. Исходный образец (а), начальный момент после приливания (б) и на стадии "рассасывания" слоя $Na_2Zr(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (в). Символами 0, I и II обозначены фазы состава $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, $NaNZr(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ и $Na_2Zr(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ соответственно.

Далее происходит постепенное "рассасывание" слоя сформировавшегося $Na_2Zr(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$. В результате внутри частицы преобладают ионообменные процессы между фазами $Na_2Zr(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ и $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, постепенно

приводящие к исчезновению слоя двузамещенного продукта. По их завершении скорость процесса обмена вновь возрастает.

Величина рН, соответствующая минимуму скорости обмена на первой стадии, во всех случаях оказывается меньше равновесной величины рН по второй стадии обмена, что обусловлено взаимным влиянием фаз. Так, однозамещенная фаза на первой стадии обмена контактирует не только с $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, но и с $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 8). В результате активность ионов водорода в ней оказывается немного выше, чем в чистом $\text{NaHZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, контактирующем на второй стадии обмена только с $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Эффект понижения скорости обменной реакции заметно ослабляется при высокой концентрации соли натрия в растворе. Это обусловлено тем, что исходная величина рН оказывается ниже 2.6. При этом вся приливаемая щелочь расходуется на нейтрализацию выделившейся в ходе ионного обмена кислоты, и результирующий раствор уже на начальном этапе имеет $\text{pH} < 7$.

В случае обмена H^+/Li^+ на первой стадии возможно формирование двух неравновесных фаз ($\text{Li}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Действительно, на кинетических кривых, полученных после введения последних порций щелочи на первой стадии обмена, зависимость скорости процесса от времени характеризуется двумя слабо выраженными минимумами (рис. 9). Вследствие уменьшения разности химического потенциала в каждом диффузионном слое минимумы скорости плохо разрешаются.

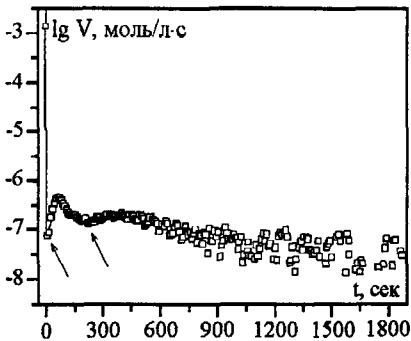


Рис. 9. Зависимость логарифма скорости реакции от времени эксперимента для реакции обмена H^+/Li^+ на $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при приливании 4 мл LiOH при исходной концентрации LiCl в растворе 0.2 М. Стрелками указано положение минимумов, обусловленных формированием неравновесных фаз.

В случае обмена H^+/K^+ эффект уменьшения скорости процесса ввиду формирования неравновесной двузамещенной фазы становится настолько выраженным, что наблюдается уже при приливании 2-3 мл щелочи (степень замещения по первой стадии обмена - 40-60%). Для образца с расчетной степенью замещения 45% можно четко выделить плато, соответствующее сосуществованию фаз $\text{KHZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, а также участок, на

котором рН раствора стремится к равновесному значению для сосуществования фаз $\text{KHZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 10). Для образцов с большей степенью замещения после выхода с первого плато, соответствующего равновесию фаз $\text{KHZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, происходит более медленный выход на равновесные значения, характерные для первой стадии обмена.

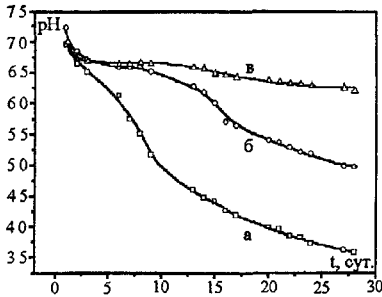


Рис.10. Зависимость рН раствора от времени для обмена H^+/K^+ на $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ для систем с расчетной степенью замещения 45 (а), 50 (б) и 55% (в) в присутствии 0.1 М раствора KCl .

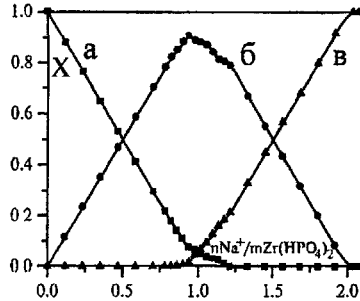


Рис.11. Содержание $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{NaHZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (б) и $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в) в твердой фазе, выдержанной под маточным раствором три недели (мольные доли), для различных степеней обмена.

Образование неравновесных фаз подтверждается также данными РФА. Так, даже при трехнедельной выдержке системы вблизи соотношения $\text{Na}^+/\text{Zr}^{4+} = 1$ на поверхности кислого фосфата циркония присутствует до 4 - 5% неравновесной фазы $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 11).

3.2.1.3. Сопоставление скоростей ионообменных процессов H^+/M^+

Строение и степень гидратации двузамещенных соединений для лития и натрия близки, соответственно, подвижности протона в этих соединениях также должны быть сходными. Таким образом, представляется, что величины коэффициентов диффузии ионов водорода и скорость протекания процесса обмена H^+/Li^+ должны быть ниже, чем в случае обмена H^+/Na^+ . С одной стороны, это обусловлено большей движущей силой процесса обмена для натриевой системы (Таблица 1). С другой – сама величина коэффициента диффузии для этой системы в эквивалентных условиях (концентрация ионов водорода, металла и эквивалентная степень замещения) оказывается выше на 1.5-2 порядка. Аналогичное соотношение коэффициентов диффузии наблюдается и для первой стадии обмена. Наиболее вероятной причиной этого

является большая концентрация дефектов в продуктах обмена протонов на ионы натрия. Меньший размер ионов лития определяет легкость его прохождения через грани координационных полиэдров малого размера. Однако большая поляризующая способность этого катиона определяет образование им более прочных связей с локальным окружением, что понижает его подвижность.

Еще меньшей скоростью характеризуется обмен протонов на катионы калия в кислом фосфате циркония. В среднем, величины коэффициентов взаимной диффузии катионов для обмена протонов на ионы калия на два-три порядка меньше аналогичных характеристик для обмена H^+/Na^+ . Существенно более низкие значения коэффициентов диффузии обусловлены, по-видимому, стерическими затруднениями при миграции ионов калия между соседними позициями в структуре и более низкой степенью гидратации (по сравнению с фазой $Na_2Zr(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$), что определяет меньшую концентрацию дефектов и "вариативность" переноса протона.

Ионообменные процессы H^+/Ba^{2+} протекают еще более медленно, чем обмен протона на катионы щелочных металлов. Так, величины коэффициентов диффузии в сопоставимых условиях оказываются ниже на 1.5-2.5 порядка. Это определяется формированием двухзарядными ионами более прочных связей. Поэтому их перенос, как правило, сопряжен с более высокими значениями энергии активации.

3.2.1.4. Влияние природы аниона на кинетику обмена

Одним из альтернативных методов компенсации заряда катионных дефектов является одновременное формирование анионных дефектов (сорбция анионов на поверхности или частичное замещение расположенных на поверхности фосфат-анионов анионами меньшего заряда). Таким образом, скорость протекания ионного обмена может зависеть и от природы аниона (рис. 12).

Для всех экспериментов величина коэффициента диффузии убывает в рядах: $SO_4^{2-} \gg NO_3^- \approx ClO_4^-$ и $Cl^- > Br^- > I^-$. В той же последовательности уменьшается и плотность отрицательного заряда анионов. Увеличение склонности аниона к сорбции на поверхности приводит к облегчению процессов компенсации заряда, росту концентрации основного типа дефектов и, соответственно, к увеличению эффективного коэффициента диффузии. Наибольшей скоростью характеризуются ионообменные процессы в присутствии сульфата натрия. К увеличению коэффициентов диффузии

приводит и добавление в раствор еще более легко сорбируемых фосфат - ионов даже в относительно низкой концентрации.

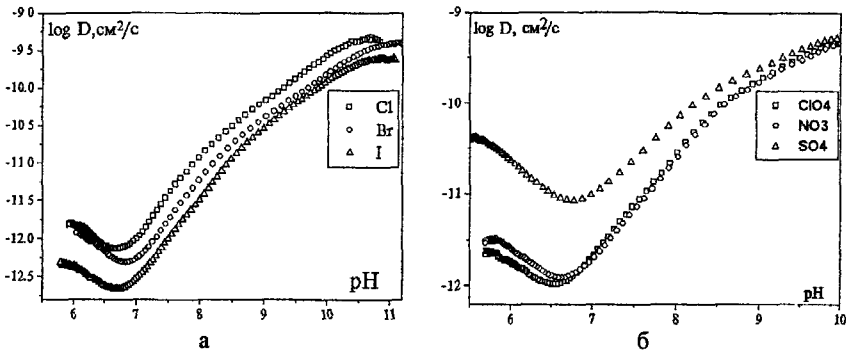


Рис.12. Зависимости расчетных значений логарифма эффективного коэффициента диффузии катионов от pH для приливания 8 мл NaOH к $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ в присутствии 0.4 N растворов NaX (X = Cl, Br, I (а) и SO_4, NO_3, ClO_4 (б)).

3.2.2. Кислый фосфат олова

Ионный обмен на кислом фосфате олова также протекает через формирование непрерывного ряда твердых растворов. По сравнению с кислым фосфатом циркония наблюдается резкое уменьшение величины pH раствора сразу после приливания щелочи из-за высокой скорости диффузионных процессов в приповерхностном слое ионообменника. Формирование непрерывного ряда твердых растворов, фактически, эквивалентно возможности формирования бесконечного ряда метастабильных фаз. Толщина слоя каждой из них в любой момент времени вдали от положения равновесия является бесконечно малой величиной. Это определяет достаточно высокую скорость поглощения щелочи на начальных этапах. Ионнообменные процессы в кислом фосфате олова в начале каждого приливания щелочи протекают настолько быстро, что достоверные данные об изменении величины pH можно получить только для больших степеней замещения – при приближении к положению равновесия.

Для расчета коэффициентов диффузии в данном случае использовали уравнение Бойда (6), применимое для случая обмена в гомогенном зерне.

$$U = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-Dt\pi^2 n^2 / R^2) \quad (6)$$

где U – степень завершенности процесса обмена, R – радиус частиц ионообменника.

Тангенс угла наклона зависимости логарифма коэффициента диффузии от величины рН не является постоянным. При этом коэффициент диффузии меняется значительно больше, чем это могло бы быть из-за изменения состава твердого раствора продуктов обмена. Это означает, что концентрация дефектов внутри ионообменника значительно меняется из-за его взаимодействия с контактирующим раствором. При этом уменьшение величины рН также как и для кислого фосфата циркония приводит к уменьшению коэффициента диффузии. Таким образом, можно заключить, что катионы перемещаются по вакансионному механизму. В твердых растворах позиции обменивающихся катионов могут располагаться вблизи друг друга. Поэтому образование протонных вакансий может приводить к «вытеснению» соседних катионов из регулярных центров и увеличению разупорядочения в целом.

Величины коэффициентов диффузии для ионообменных процессов H^+/Na^+ и H^+/Li^+ на $Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ существенно зависят от степени замещения и варьируются от 10^{-13} до 10^{-14} cm^2/c . Следует заметить, что они в несколько раз меньше аналогичных характеристик на $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Такая разница, в первую очередь, может быть обусловлена более прочными водородными связями в кислом фосфате олова и более низкой степенью его гидратации. Это приводит к уменьшению частоты переноса протонов и величин коэффициентов диффузии в продуктах обмена.

3.2.3. Кислый фосфат тантала

Ионный обмен на кислом фосфате тантала также протекает через образование непрерывного ряда твердых растворов состава $M_xH_{1-x}Ta(PO_4)_2 \cdot nH_2O$, что позволяет использовать для анализа результатов потенциометрического титрования соотношение (6). Пока степень замещения, изменение степени гидратации и межслоевого расстояния относительно невелики, на основании сопоставления коэффициентов взаимной диффузии можно провести сравнение подвижностей катионов щелочных металлов в матрице ионообменника. Можно было бы ожидать увеличения подвижности катионов в ряду $K^+ - Na^+ - Li^+$. Однако меньшие по размеру ионы натрия диффундируют в кристаллах несколько медленнее, чем ионы калия ($D_{Li^+} > D_{K^+} > D_{Na^+}$). Ионы лития, обладая наименьшим радиусом из приведенных катионов, способны довольно быстро перемещаться по структуре кислого фосфата тантала, в то время как ион калия может легко разместиться в ней, поскольку его размер близок к размеру H_3O^+ . Видимо, ионы натрия, обладая

большой энергией гидратации, входят в структуру со значительным количеством воды, что и тормозит их перемещение. Исходя из роста коэффициентов взаимной диффузии катионов по мере изменения состава в случае обмена H^+/K^+ следует ожидать, что подвижность ионов калия в твердых растворах выше, чем у протонов.

Отметим, что после первого приливания 0.1 мл растворов хлоридов лития, натрия и калия коэффициенты взаимной диффузии весьма близки (таблица 3), поскольку они, фактически, должны приближаться к коэффициенту диффузии протонов в "слабозагрязненном" этими катионами дигидрате кислого фосфата тантала.

Таблица 3.

Расчетные степени замещения и величины коэффициентов взаимной диффузии катионов после суммарного приливания 0.1, 0.4 и 0.8 мл растворов MCl при 298 К.

V MCl, мл	Li		Na		K	
	x	D, см ² /с	x	D, см ² /с	x	D, см ² /с
0.1	0.122	$(3.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	0.122	$(4.7 \pm 0.9) \cdot 10^{-7}$	0.073	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-7}$
0.4	0.272	$(1.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	0.324	$(2.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	0.188	$(9 \pm 3) \cdot 10^{-7}$
0.8	0.376	$(9.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-7}$	0.516	$(1.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	0.264	$(12 \pm 3) \cdot 10^{-7}$

При расчете по методу Бойда (6) было замечено некоторое изменение коэффициента диффузии в ходе каждого приливания. Причем понижение pH приводит к уменьшению коэффициента диффузии. Наиболее вероятно это обусловлено перемещением катионов по вакансионному механизму (3). Для модели твердого раствора, когда катионы различного рода конкурируют при занятии одних и тех же узлов решетки, это приводит к повышению подвижности обоих катионов, участвующих в процессе обмена.

3.3. ЯМР-спектроскопия

В спектрах образцов кислого фосфата циркония со степенью замещения протонов на ионы натрия менее 2% присутствуют линии, соответствующие фазе $NaNZr(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (-20 м.д.) и ионам натрия, растворенным в $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (-0.6 м.д.) (рис. 13).

Соотношение интегральных интенсивностей этих линий позволяет оценить растворимость $NaNZr(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в $H_2Zr(PO_4)_2 \cdot H_2O$, которая составляет 0.9 ± 0.2 %. Во всех остальных образцах удельное содержание натрия в последней фазе составляет менее 1%. В спектрах образцов с соотношением натрия к цирконию более 1.0 наряду с широкой линией $NaNZr(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ присутствует три пика $Na_2Zr(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, различающихся по ширине и

химическому сдвигу (рис. 13 в), что согласуется с наличием в структуре этого соединения четырех неэквивалентных позиций ионов натрия, существенно различающихся по характеру окружения и числу входящих в него молекул воды. Величина химического сдвига большинства линий зависит от соотношения фаз (рис. 13 д, таблица 4), что указывает на их взаимное влияние.

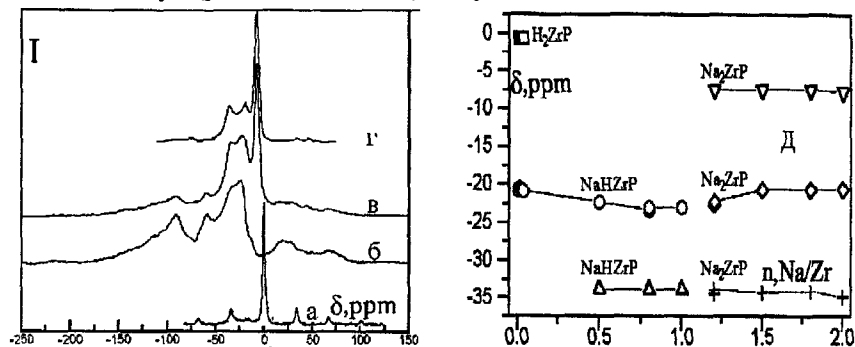


Рис.13. Спектры ЯМР ^{23}Na кислого фосфата циркония со степенью замещения протонов на ионы натрия 0.9 (а), 40 (б), 60 (в) и 90% (г). Зависимость величины химического сдвига от степени замещения протонов (д) для ионов натрия в $\text{NaNH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и растворенных в $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 4.
Характеристики спектров ЯМР ^{23}Na и подвижности ионов натрия в исследуемых соединениях.

$n\text{Na}^+ / \text{Zr}(\text{PO}_4)_2$	δ , ppm	ν_c , Гц	D , $\text{cm}^2/\text{с}$
0.009	-0.6	$1.1 \cdot 10^7$	$3.2 \cdot 10^{-13}$
0.019	-0.6	$1.1 \cdot 10^7$	$3.3 \cdot 10^{-13}$
0.028	-0.6	$1.1 \cdot 10^7$	$3.3 \cdot 10^{-13}$
0.037	-0.6	$1.1 \cdot 10^7$	$3.3 \cdot 10^{-13}$
0.5	-22.4	$4.6 \cdot 10^6$	$1.1 \cdot 10^{-11}$
0.8	-23.2	$4.3 \cdot 10^6$	$1.1 \cdot 10^{-11}$
1.0	-23.3	$2.8 \cdot 10^6$	$6.8 \cdot 10^{-12}$
1.2	-7.5	$4.6 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^{-12}$
	-22.7	$9.0 \cdot 10^5$	$4.6 \cdot 10^{-12}$
	-35.1	$1.7 \cdot 10^6$	$8.4 \cdot 10^{-12}$
1.5	-7.5	$4.3 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^{-12}$
	-20.7	$8.2 \cdot 10^5$	$4.2 \cdot 10^{-12}$
	-34.7	$1.4 \cdot 10^6$	$7.2 \cdot 10^{-12}$
2.0	-7.7	$4.1 \cdot 10^5$	$2.1 \cdot 10^{-12}$
	-20.6	$7.7 \cdot 10^5$	$3.9 \cdot 10^{-12}$
	-34.8	$1.3 \cdot 10^6$	$6.5 \cdot 10^{-12}$

Рассчитанные исходя из данных по временам релаксации значения D (таблица 4) близки к

равновесным величинам, полученным нами на основании данных по кинетике ионного обмена. Максимальной величиной коэффициента диффузии характеризуется $\text{NaNH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, однако подвижность ионов натрия достигает наибольших значений в $\text{H}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сосуществующем с продуктами обмена. Поэтому, несмотря на малую концентрацию растворенного натрия, величина коэффициента диффузии в нем

всего на 1-2 порядка ниже, чем в других соединениях. Минимальной подвижностью натрия в пределах одного соединения характеризуются образцы

с отношениями натрия к цирконию, равными 1.0 и 2.0, соответствующие индивидуальным фазам с малой концентрацией примеси. По мере увеличения содержания второй фазы подвижность натрия в этих соединениях увеличивается на 10-30% для $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и на 60-70% для $\text{NaNZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (таблица 4).

Температурные зависимости отношения числа подвижных ионов Li^+ к числу жесткофиксированных в координатах $\ln([\text{Li}_{\text{подв}}/\text{Li}_{\text{фикс}}]) - 1/T$ для продуктов обмена протонов на ионы лития в $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приведены на рисунке 14. Доля подвижных ионов лития рассчитывалась вычитанием из полученного спектра линии того же образца, снятого при температуре 120 К, при которой катионная подвижность практически отсутствует. Энергия активации перехода лития в подвижное состояние, рассчитанная по тангенсу угла наклона данной зависимости, сравнительно низка и составляет 8.5 – 9 кДж/моль.

Увеличение степени замещения протонов приводит как к значительному понижению доли подвижных ионов лития, так и к росту подвижности ионов в данной фракции, что коррелирует с данными по кинетике ионного обмена. Понижение общего содержания лития в структуре приводит к понижению его содержания в межзеренном растворе и увеличению склонности последнего к сорбции дополнительных ионов лития. Поэтому понижение параметра "X" в продуктах обмена $\text{Li}_x\text{H}_{2-x}\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приводит к росту числа литиевых вакансий в приповерхностном слое и, таким образом, к увеличению подвижности лития в нем. Немаловажно, что подвижность ионов водорода в межзеренном растворе выше по сравнению с таковой для ионов щелочных металлов. Этот феномен хорошо известен для водных растворов вообще и связан с различием в механизме переноса, который в случае протона осуществляется по механизму Гроттуса.

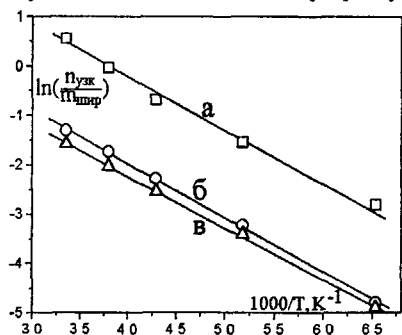


Рис. 14. Зависимость от обратной температуры относительной интенсивности узкой линии в спектрах ЯМР ${}^7\text{Li}$
 а) $\text{LiHZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 б) $\text{Li}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 в) $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В продуктах ионного обмена на кислом фосфате тантала гидратация исследуемых соединений существенно облегчает переход ионов лития в подвижное состояние. Энтальпия этого процесса в $\text{LiTa}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет 55 ± 5 кДж/моль. Следует отметить, что, как и в случае кислого фосфата циркония, протоны в $\text{Li}_x\text{H}_{1-x}\text{Ta}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ переходят в подвижное состояние при более низких температурах, чем ионы лития. Результаты измерения времен спин-решеточной релаксации ядер ^1H и ^7Li в этих соединениях и рассчитанные на их основании данные о подвижности ионов лития и водорода сведены в таблицу 5. Соответствие между величинами коэффициентов диффузии, полученными с помощью ЯМР спектроскопии и данных по кинетике ионного обмена вполне удовлетворительно.

Таблица 5.
Результаты исследования двойных фосфатов с помощью ЯМР-релаксации на ядрах ^1H и ^7Li .

Соединение	Т, К	$T_1(\text{H}),$ с	$T_1(\text{Li}),$ с	ν, c^{-1}		$D, \text{cm}^2/\text{c}$	
				H^+	Li^+	H^+	Li^+
$\text{H}_3\text{O}_2\text{Ta}(\text{PO}_4)_2$	293	2.8	-	$4.7 \cdot 10^{10}$	-	$1.0 \cdot 10^{-5}$	-
	323	3.1	-	$5.2 \cdot 10^{10}$	-	$1.2 \cdot 10^{-5}$	-
$\text{Li}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{Ta}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	293	2.7	34.7	$4.6 \cdot 10^{10}$	$1.1 \cdot 10^{10}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$
	323	3.9	40.8	$6.5 \cdot 10^{10}$	$1.3 \cdot 10^{10}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$
$\text{LiTa}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	293	-	12.4	-	$4.0 \cdot 10^9$	-	$9 \cdot 10^{-7}$
	323	-	8.6	-	$2.8 \cdot 10^{10}$	-	$6 \cdot 10^{-6}$

4. Выводы

1. Изучены термодинамика, кинетика и механизм процессов ионного обмена протона на катионы щелочных металлов на кислых фосфатах циркония, олова и тантала. Определены константы равновесия и энергии Гиббса; рассчитаны величины коэффициентов катионной диффузии в продуктах обмена.
2. На примере исследования модельной системы (кислого фосфата циркония различной степени кристалличности) показано, что уменьшение размеров кристаллов ионообменника приводит к изменению механизма ионного обмена от гетерогенного (за счет дрейфа границы раздела исходной и вновь формирующейся фаз) на гомогенный (формирование непрерывного ряда твердых растворов).
3. Установлено, что скорость ионообменных процессов контролируется катионной диффузией в слое формирующегося продукта обмена. Лимитирующей стадией в большинстве случаев является перенос протона.

Величина коэффициента диффузии в продуктах обмена является функцией рН контактирующего раствора вследствие протекания процессов дефектообразования на поверхности ионообменника. Анализ зависимости $\lg D - \text{pH}$ дает возможность определить основные механизмы дефектообразования в исследуемых системах. Предложено уравнение диффузии, позволяющее учесть дополнительные вклады процессов дефектообразования в кинетику ионного обмена.

4. Показано, что скорость ионного обмена зависит от природы присутствующего в растворе аниона. Для ионообменных процессов на кислом фосфате циркония ее величина убывает в рядах: $\text{SO}_4^{2-} \gg \text{NO}_3^- \approx \text{ClO}_4^-$ и $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Скорость обмена коррелирует с изменением склонности анионов к сорбции на поверхности кислого фосфата.
5. Отмечено «колебательное» изменение скорости на первой стадии ионного обмена на кислом фосфате циркония для всех исследованных катионов, обусловленное формированием неравновесных фаз с большей степенью замещения на поверхности частиц. Данный вывод подтвержден с помощью рентгенофазового анализа.
6. Установлено существенное взаимное влияние сосуществующих в ходе ионного обмена твердых фаз, приводящее к изменению кинетических параметров ионного обмена. Данное явление объяснено с использованием представлений о протекании сорбционных процессов на границе раздела фаз.
7. С помощью метода ЯМР на ядрах ^1H , ^7Li и ^{23}Na охарактеризована подвижность катионов в продуктах обмена на кислых фосфатах циркония и тантала. Предложен механизм перехода этих ионов в подвижное состояние. Полученные результаты находятся в соответствии с данными по кинетике ионного обмена.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Ярославцев А.Б., Стенина И.А. / Подвижность ионов водорода и лития в кислом фосфате тантала и твердых растворах состава $\text{Li}_x\text{H}_{1-x}\text{Ta}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Ж.неорган.химии. 1997. Т.42. №9. С. 1445-1449.
2. Стенина И.А., Чуваев В.Ф., Ярославцев А.Б. /Катионная подвижность в двойном фосфате лития-тантала и в твердом растворе состава $\text{Li}_{10}\text{H}_5\text{Ta}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Ж.неорган.химии. 1997. Т.42. №11. С. 1796-1799.
3. Котов В.Ю., Стенина И.А., Зубарев А.Л., Ярославцев А.Б. / Термодинамика ионного обмена протон-натрий на кислом фосфате циркония // Ж.неорган.химии. 1998. Т. 43. №6. С. 919-922.

4. Котов В.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. / Кинетика ионного обмена протон-натрий на кислом фосфате циркония // Ж.неорган.химии. 1998. Т. 43. N11. С. 1786-1793.
5. Kotov V.Yu., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. / Influence of anions on the kinetics of hydrogen/sodium ion exchange in a crystalline acid zirconium phosphate // Mendeleev Communications. 1999. N2. P. 50-53.
6. Ярославцев А.Б., Стенина И.А./ Катионная диффузия в процессе ионного обмена на кислом фосфате циркония // Ж.неорган.химии 1999. Т. 44. N.5 С. 701-710.
7. Стенина И.А., Котов В.Ю., Ребров А.И., Ярославцев А.Б. / Влияние формирования неравновесных фаз на кинетику ионного обмена // Ж.неорган.химии. 1999. Т. 44. N 11. С. 1886-1893.
8. Тарнопольский В.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. / Ионный обмен щелочных металлов на кислом фосфате тантала // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. N 10 С. 1177-1181.
9. Kotov V.Yu., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. / Kinetics of hydrogen/sodium ion exchange in acid zirconium phosphate // Solid State Ionics. 1999. N 125. P. 55-60.
10. Стенина И.А., Котов В.Ю., Ярославцев А.Б./ Кинетика ионного обмена на кислых фосфатах поливалентных элементов//Наука Кубани. 2000. Т. 5. Ч.1. С. 12-13.
11. Стенина И.А., Котов В.Ю., Ярославцев А.Б. / Исследование ионного обмена H^+/Li^+ на кислом фосфате циркония // Наука Кубани. 2000. Т. 5. Ч. 1. С. 82-83.
12. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. / Ионный обмен протон/литий на кристаллическом кислом фосфате циркония // Ж.неорган.химии. 2001. Т. 46. N 2. С. 215-218.
13. Tarnopolsky V.A., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. / Cation mobility in acid zirconium and tantalum phosphates and ion exchange products $(Na_xH_{1-x}Ta(PO_4)_2)_nH_2O$ and $Na_yH_{2-y}Zr(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ // Solid State Ionics. 2001. N 145. P. 261-264.
14. Стенина И.А., Котов В.Ю., Ярославцев А.Б. / Особенности переноса катионов при ионном обмене на кислых фосфатах поливалентных металлов // Электрохимия. 2002. Т. 38. N 8. С. 968-976.
15. Стенина И.А., Журавлев Н.А., Ребров А.И., Ярославцев А.Б. / Подвижность ионов лития в продуктах ионного обмена на кислом фосфате циркония $Li_xH_{1-x}Zr(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ // Ж. неорган. химии. 2003. Т. 48. N 1. С. 37-41.
16. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. / Ионный обмен H^+/K^+ на кислом фосфате циркония // Ж. неорган.химии. 2003. Т. 48. N 1. С.31-36.
17. Стенина И.А./ Исследование кинетики и термодинамики ионного обмена H^+/Na^+ на кислом фосфате циркония // Тез. докл. XVI Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по хим. кинетике. Клязьма. 1998. С. 45.
18. Котов В.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б./ Кинетика ионного обмена на неорганических сорбентах // Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург. 1998. Т.1. С. 161-162.
19. Kotov V.Yu., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B./ The kinetics of hydrogen/sodium ion exchange on acid zirconium phosphate // 9th Intern. Conf. on solid state protonic conductors (SSPC-9). Book Abstr. Ljubljana. 1998. P. 151-152.

20. Стенина И.А., Чуваев В.Ф., Ребров А.И., Ярославцев А.Б./ Исследование катионной подвижности в продуктах ионного обмена на кислых фосфатах циркония и титана // Тез. докл. IV Всероссийского семинара по магнитному резонансу. Ростов-на-Дону. 1998. С. 13.

21. В.А.Тарнопольский, И.А.Стенина / Ионный обмен щелочных металлов на кислом фосфате тантала // Тез. докл. XVII Всероссийского симпозиума молодых учёных по химической кинетике. Клязьма. 1999. С. 25.

22. Тарнопольский В.А., Стенина И.А., Котов В.Ю., Ярославцев А.Б. / Катионная подвижность в кислых фосфатах циркония, тантала и в продуктах их ионного обмена // Тез. докл. Всероссийской конференции "Кинетика электродных процессов и ионно-электронный транспорт в твердых электролитах". Екатеринбург. 2000. С.69.

23. Tarnopolsky V.A., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. / Cation mobility in acid zirconium and tantalum phosphates and their polyhydrated salts forms of composition $M_yH_{2-y}Zr(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ and $M_xH_{1-x}Ta(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ (M=Li,Na) // Proceed. of 10th Intern. Conf. on solid state protonic conductors (SSPC-10). Montpellier. 2000. P. 131.

24. Стенина И.А., Котов В.Ю., Ярославцев А.Б. / Катионная подвижность в кислых фосфатах циркония, тантала и в продуктах ионного обмена на их основе // Тез. докл. V Всероссийского семинара по магнитному резонансу. Ростов-на-Дону. 2000. С. 22-23.

25. Стенина И.А., Тарнопольский В.А., Алиев А.Д., Ребров А.И., Ярославцев А.Б. / Межфазное взаимодействие и ионный перенос в гетерогенных системах // Тезисы докладов XII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Нальчик. 2001. Т.2. С. 135-136.

26. Глухов И.В., Стенина И.А./ Исследование кинетики ионного обмена H^+/Li^+ , H^+/Na^+ на кислом фосфате олова // Тез. Докл. XX Всероссийского симпозиума молодых ученых по хим. кинетике. Москва. 2002. С. 90.

27. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Gluhov I.V., Spiridonov F.M. / Cation mobility in acid tin phosphate and ion exchange products // Proceed. of 11th Intern. Conf. on solid state protonic conductors (SSPC-11). Guilford. 2002. P. PA26.

28. Стенина И.А., Журавлев Н.А., Ребров А.И., Ярославцев А.Б. / Фазовые переходы и катионная подвижность в сложных фосфатах // Материалы VI международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). Ростов-на-Дону. 2002. С. 52-54.

29. Ярославцев А.Б., Стенина И.А., Тарнопольский В.А. / Ионный транспорт в неорганических оксидных и солевых системах // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань. 2003. Т.2. С. 461.

Принято к исполнению 13/10/2003
Исполнено 14/10/2003

Заказ № 382
Тираж: 110 экз.

ООО «НАКРА ПРИНТ» ИНН 7727185283
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 318-40-68
www.autoreferat.ru

2003-A
16377

#16377