

УДК 536.228 : 537.311.4

## ЯМР $^1\text{H}$ , ПРОТОННЫЙ ОБМЕН И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ГИДРАТОВ ВОЛЬФРАМОФΟΣФАТА АММОНИЯ

В. Г. Штейнберг, Б. А. Шумм, Л. Н. Ерофеев, А. И. Коростелева,  
Л. С. Леонова, Е. А. Укше

Методом ЯМР исследован протонный обмен в гидратах вольфрамфосфата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что при высоких степенях гидратации ( $n \geq 7$ ) протоны, входящие в состав ионов аммония  $\text{NH}_4^+$  и молекул воды, образуют единую систему, обеспечивающую высокую проводимость соответствующих гидратов. При уменьшении степени гидратации ( $n=5$ ) протонная система разбивается на пространственно-изолированные части, что сопровождается уменьшением электропроводности.

Гидраты вольфрамфосфата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (АВФ) могут быть выделены среди других протонных проводников в силу высокой проводимости ( $\sigma \sim 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при  $20^\circ\text{C}$ ), отсутствия зависимости  $\sigma$  от влажности окружающей среды в довольно широких пределах ее изменения, а также малой растворимости в воде [1]. Естественно предположить, что особенности поведения АВФ связаны с наличием в структуре двух протонных подсистем — гидратной и аммониевой, — между которыми возможен протонный обмен. Для проверки этой гипотезы может быть использован метод ЯМР, а именно метод «передачи поляризации» (ПП) Гольдмана—Шена [2]. Этот метод применим, если спиновые подсистемы имеют существенно различающиеся времена спада свободной индукции (ССИ). После возбуждения спиновой системы резонансным РЧ импульсом поляризация одной из подсистем быстро исчезает, а второй — сохраняется практически неизменной. Второй РЧ импульс переводит спиновую систему в исходное состояние, в котором нет ССИ, и она развивается свободно в течение некоторого времени  $\tau$ . За это время вследствие спиновой диффузии происходит передача поляризации между подсистемами. Анализируя ССИ после третьего РЧ импульса, можно измерить степень передачи поляризации и определить характер обмена между спиновыми подсистемами, который может быть связан либо с обменом энергией между ядерными спинами за счет диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ), либо с физической диффузией.

В настоящей работе для выяснения механизма протонного переноса исследованы спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР-релаксация, передача ядерной поляризации, электропроводность и термограммы АВФ с различной степенью гидратации.

Образцы АВФ выдерживали в атмосфере с фиксированной влажностью над растворами серной кислоты в течение двух месяцев до полной стабилизации степени гидратации. Величину последней определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с помощью дериватографа Q1500D MOM со скоростью нагрева образца  $10 \text{ К/мин}$ . Проводимость образцов определяли с платиновыми электродами методом электрохимического импеданса в диапазоне частот от  $0.1$  до  $100 \text{ кГц}$ . Импеданс измеряли мостом Р 568. ЯМР-исследования проводили на импульсном радиоспектрометре РИ 2303 с рабочей частотой  $56.7 \text{ МГц}$ . Время спин-решеточной релакса-

ции  $T_1$  измеряли методом «инверсии—восстановления» [3]. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получали путем Фурье-преобразования либо сигнала ССИ (при комнатной температуре), либо сигнала спинового эха (при низких температурах). Исследования процессов протонного обмена проводили, используя импульсную последовательность  $(\pi/2)_x - t_0 - (\pi/2)_{-x} - \tau - (\pi/2)_x$  [2] с параметрами  $t_0 = 20$  мкс,  $\tau = 0 \div 20$  мс. Во всех ЯМР-измерениях использовали порошкообразные образцы, запаянные в стеклянные ампулы.

На рис. 1 показаны температурные зависимости проводимости поликристаллических образцов АВФ при различных степенях гидратации  $n$ . Легко видеть, что  $\sigma$  практически не зависит от  $n$  при  $n \geq 7$  и резко уменьшается при  $n=5$ . Зависимость  $\sigma(T)$  хорошо описывается уравнением

$$\sigma T = A \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

с энергией активации  $E_a \approx 0.2$  эВ.

Характер температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации

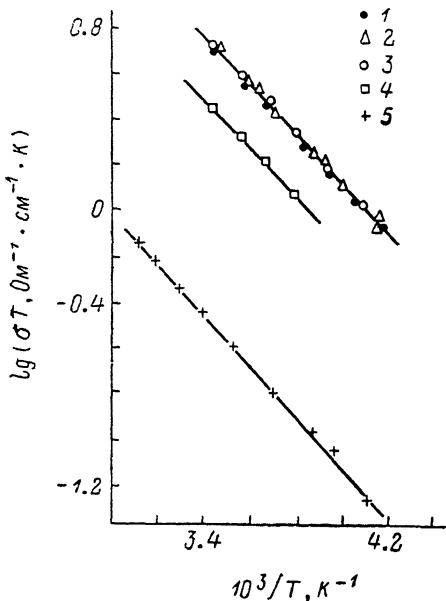


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости образцов АВФ с различной степенью гидратации  $n$ .

HR,  $n$ : 1 — 84, 12; 2 — 57, 12; 3 — 36, 10, 4 — 16, 7; 5 — 5, 5. HR — относительная влажность (%).

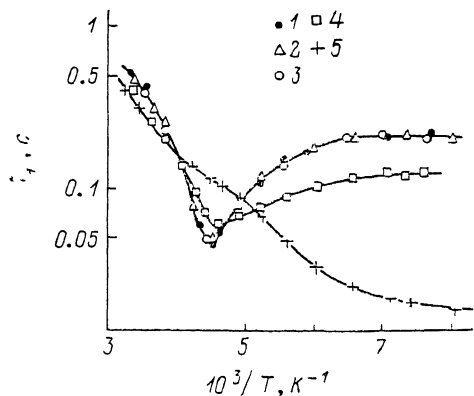


Рис. 2. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  для образцов АВФ с  $n=15$  (1), 12 (2), 10 (3), 7 (4), 5 (5).

касации  $T_1$  для АВФ в отличие от других вольфрамфосфатов [4] также качественно меняется только при уменьшении степени гидратации до  $n=5$  (рис. 2). При этом на зависимости  $T_1(T)$  четко проявляется влияние на ЯМР-релаксацию подвижности  $\text{NH}_4$ -групп. Для  $n \geq 7$  этот процесс также влияет на ход температурной зависимости времен ЯМР-релаксации в области минимума, связанного с подвижностью протонов проводимости [4], что не позволяет достоверно оценить активационные параметры последней по данным ЯМР. Тем не менее из приведенных результатов видно, что подвижность протонов в АВФ мало зависит от  $n$  при  $n \geq 7$  и что при  $n=5$  структура протонной системы резко меняется. Это подтверждается и данными ДТА: в образцах с  $n \geq 7$  кривые дегидратации имеют один экзотермический максимум при  $130^\circ\text{C}$ , тогда как при  $n=5$  этот максимум размывается, но появляется второй максимум при  $190^\circ\text{C}$ .

Изменение структуры протонной системы при  $n=5$  особенно наглядно проявляется в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 3). При  $T=300$  К спектры АВФ с  $n \geq 7$  содержат одну узкую линию, положение которой практически совпадает с положением линии эталона — чистой воды. При  $n=5$  спектр состоит из трех линий с химсдвигами  $\delta$  (м. д.):  $-1.4$  (Л1),  $+1.0$  (Л2) и  $+3.5$  (Л3). Для сравнения был получен спектр соединения  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ , принадлежащего к тому же классу, что и АВФ, но не содержащего ионы аммония. Спектр представляет собой одиночную

узкую линию с химсдвигом  $\delta = -1.4$  м. д., что совпадает с  $\delta$  (Л1). Этот факт, а также сопоставление разности химсдвигов линий Л3 и Л1:  $\delta_3 - \delta_1 = -4.9$  м. д. (линия Л3 смещена в сторону слабого поля) с известными значениями относительных протонных химсдвигов в гидратах, содержащих ионы  $\text{NH}_4^+$  [5], позволяют связать линии Л1 и Л3 соответственно с протонами молекул воды и ионов аммония. Присутствие в спектрах АВФ

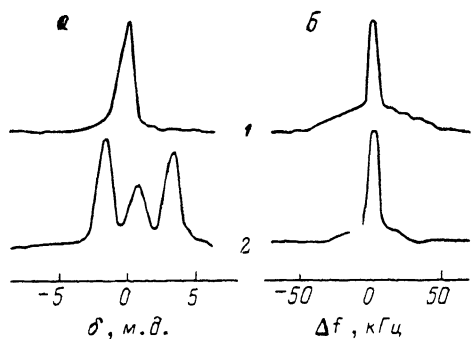


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  образцов АВФ с  $n=15$  (1) и 5 (2) при  $T=300$  (а) и 130 К (б).

с  $n \geq 7$  единственной линией можно объяснить существованием быстрого (со скоростью, большей  $\nu_0 (\delta_3 - \delta_1) \approx 300$  Гц) обмена протонов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4^+$ . Относительное содержание этих протонов, рассчитанное для образца с  $n=15$ , исходя из предположения о быстром обмене и положения линии

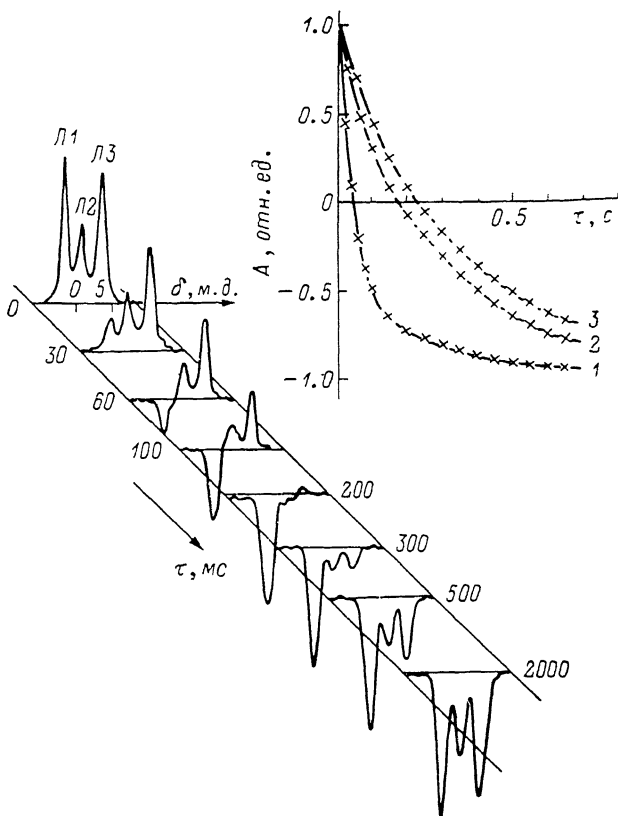


Рис. 4. Изменение спектра ЯМР  $^1\text{H}$  образца АВФ с  $n=5$  (300 К) и интенсивности линий Л1 (1), Л2 (2) и Л3 (3) в зависимости от времени восстановления ядерной намагниченности после инверсии  $\tau$ .

ЯМР-спектра относительно линий Л1 и Л3, равно  $3.5 : 1.4 = 2.5$ , что совпадает со стехиометрическим. При понижении степени гидратации наблюдается тенденция смещения одиночной линии в сторону линии Л3. Спектр образца АВФ с  $n=5$  указывает на то, что часть протонов обеих подсистем в обмене не участвует. Насколько можно судить по отношению площадей линий Л1, Л2 и Л3 ( $1.65 : 1 : 1.73$ ), эта часть составляет  $\sim 75\%$  общего

числа протонов. Указанное соотношение позволяет представить протонную систему АВФ при  $n=5$  в виде  $(\text{NH}_4)_{2.2}(\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_{0.8}(\text{H}_2\text{O})_{4.2}$ . Отсутствие обмена между указанными группами следует и из того, что линии Л1, Л2 и Л3 имеют различные времена спин-решеточной релаксации (70, 300 и 360 мс соответственно) (рис. 4), в то время как единственная линия, наблюдаемая в спектрах ЯМР при  $n \geq 7$ , релаксирует экспоненциально с одним временем  $T_1$ .

Стенень гидратации  $n$ ; стехиометрическое отношение числа гидратных и аммониевых протонов  $N_r/N_a$ ; отношение площадей широкой и узкой линий ЯМР  $^1\text{H}$  спектра  $S_m/S_y$ ; второй момент спектра при 130 К ( $M_2$ ); глубина передачи поляризации  $r = h(0)/h(\infty)$ ; рассчитанное из (4) отношение числа подвижных  $N_1$  и фиксированных  $N_2$  протонов, дающих вклад в передачу поляризации в образцах гидратов вольфрамфосфата аммония

$n$	$N_r/N_a$	$S_m/S_y$	$M_2, \text{Э}^2$	$r$	$N_1/N_2$	$N_2$
15	2.5	2.6	18.4	2	1	12
12	2.0	2.0	17.6	1.68	1.47	8
10	1.67	1.58	15.6	1.66	1.50	8
5	0.83	0.71	7.9	1.22	4.55	2—3

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  АВФ при  $T=130$  К (рис. 3) для всех  $n$  содержат широкую и узкую линии, которые можно связать с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4^+$ , так как отношение площадей этих линий соответствует относительному содержанию протонов воды и аммония (см. таблицу). Величина второго момента спектров  $M_2$ , измеренная при 130 К, для всех  $n$  существенно меньше значений  $M_2$ , рассчитанных с учетом относительного содержания протонов и величины  $M_2$  для изолированных (внутримолекулярный вклад) неподвижных  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}_2\text{O}$  — 44.5 и 27  $\text{Э}^2$  соответственно [6, 7]. Это указывает на усреднение внутримолекулярного ДДВ в  $\text{NH}_4^+$  за счет быстрого изотропного вращения, а также на увеличение межпротонного расстояния в  $\text{H}_2\text{O}$  в структуре АВФ, что отмечалось ранее в [8]. Остаточная ширина узкой линии спектра связана с межмолекулярным ДДВ протонов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Сигнал ССИ при 130 К содержит две компоненты с существенно различными временами спин-спиновой релаксации  $T_2 \sim 10$  и 100 мкс (им соответствуют широкая и узкая линии ЯМР-спектра), что позволяет применить метод ПП для исследования процессов протонного обмена. Прежде всего отметим, что ПП наблюдается во всех изученных образцах АВФ при температурах ниже 190 К. Выше этой температуры  $T_2$  короткой и длинной компонент сравнимы по величине и метод ПП не применим. Уменьшение амплитуды длинной компоненты ССИ (в результате ПП) во времени для всех образцов и при всех температурах хорошо описывается функцией

$$R(t) = \frac{h(t) - h(\infty)}{h(0) - h(\infty)} = \exp(-t/\tau_{\text{ПП}}), \quad (2)$$

где  $h(0)$ ,  $h(t)$ ,  $h(\infty)$  — амплитуда длинной компоненты ССИ после третьего РЧ импульса в последовательности Гольдмана—Шена, приложенного соответственно в моменты  $\tau=0$ ,  $t$  и  $5T_2(\infty)$  ( $\tau \ll T_1$ ). Постоянная времени передачи поляризации  $\tau_{\text{ПП}}$  практически не зависит от  $n$  при  $n \geq 7$  (рис. 5) и почти в три раза превышает  $\tau_{\text{ПП}}$  для образца АВФ с  $n=5$ . Начиная с  $T=150$  К,  $\tau_{\text{ПП}}$  уменьшается с ростом температуры.

Согласно [2], величина  $\tau_{\text{ПП}}$  для системы, содержащей подвижные и фиксированные спины, определяется как

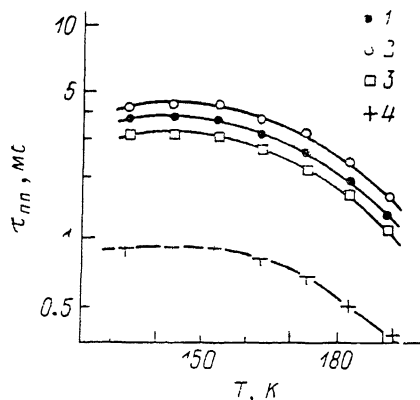
$$\tau_{\text{ПП}}^{-1} = (\alpha\tau_1 + \tau_2^{-1})(1 + N_1/N_2), \quad (3)$$

где  $\tau_1$  — среднее время прыжка атомов в подсистеме подвижных спинов;  $\tau_2$  — среднее время прыжка атома из этой подсистемы в подсистему фиксированных спинов;  $N_1$ ,  $N_2$  — число спинов указанных подсистем. Отноше-

ние  $N_1/N_2$  связано с глубиной передачи поляризации  $r=h(0)/h(\infty)$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{h(\infty)}{h(0) - h(\infty)} = \frac{1}{r-1} \quad (4)$$

Член  $\alpha\tau_1$  учитывает вклад диполь-дипольного взаимодействия спинов двух подсистем (спиновой диффузии) в скорость передачи поляризации, а  $\tau_2^{-1}$  — атомного обмена (физической диффузии). Поскольку и  $\tau_1$ , и  $\tau_2$  уменьшаются с ростом температуры, уменьшение  $\tau_{ПП}$  с ростом температуры свидетельствует о том, что процесс ПП определяется в основном  $\tau_2$ , т. е. диффузией протонов из подсистемы  $\text{NH}_4^+$  в подсистему  $\text{H}_2\text{O}$ . Энергия активации этого процесса, определенная по зависимости  $\tau_{ПП}(T)$ , равна  $\sim 0.17$  эВ, что достаточно близко к значению  $E_a$  и свидетельствует о важности такого обмена в проводимости.



Поскольку трудно предположить, что  $\tau_2$  различно для образцов с  $n \geq 7$  и  $n=5$ , уменьшение  $\tau_{ПП}$  в АВФ при уменьшении  $n$  может быть связано только с уменьшением  $N_1/N_2$ .

Анализ кривых ПП позволяет определить  $r$  и, таким образом, получить

Рис. 5. Температурная зависимость постоянной времени передачи поляризации для АВФ с  $n=15$  (1), 12 (2), 10 (3), 5 (4).

независимую оценку величины  $N_1/N_2$ : при уменьшении степени гидратации от  $n=15$  до  $n=5$   $N_1/N_2$  увеличивается в 4.5 раза (см. таблицу), что соответствует уменьшению  $\tau_{ПП}$  в 2.8 раза и согласуется с результатами непосредственного измерения  $\tau_{ПП}$ . Так как измеряемая в эксперименте по передаче поляризации амплитуда длинной компоненты ССИ включает вклад в намагниченность от всех подвижных  $\text{NH}_4^+$ -протонов, изменение  $N_1/N_2$  означает, что меняется доля гидратных протонов, участвующих в ПП, т. е. находящихся в непосредственном контакте с  $\text{NH}_4^+$ . Из таблицы видно, что при переходе к малым степеням гидратации  $N_2$  меняется от 12—8 до  $\sim 2$ , т. е. при  $n=5$  из трех ионов  $\text{NH}_4^+$  (в структурной единице) лишь один имеет гидратное «окружение». Этот вывод совпадает с результатами анализа спектра ЯМР  $^1\text{H}$  образца АВФ с  $n=5$ .

Таким образом, наличие в гидратах АВФ, обладающего высокой подвижностью иона аммония, способствует протонному обмену, компенсируя образование дефектов в сетке водородных связей при понижении степени гидратации, обеспечивая высокую проводимость и ее слабую зависимость от влажности окружающей среды. При  $n=5$  протонная система распадается на пространственно-изолированные части, что препятствует быстрому переносу протонов и приводит к резкому снижению электропроводности гидратов АВФ.

#### Список литературы

- [1] Коростелева А. И., Леонова Л. С., Укше Е. А. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 10. С. 1349—1353.
- [2] Goldman M., Shen L. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1966. V. 144. N 1. P. 321.
- [3] Вацман А. А., Пронин И. С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986. 230 с.
- [4] Ерофеев Л. Н. и др. // ДАН СССР. 1986. Т. 286. № 5. С. 1162—1166.
- [5] Balasubramanian D. R., Bhat S. V. // Sol. St. Ionics, 1987. V. 23. N 4. P. 267—270.
- [6] Hirokawa K., Furukawa Y. // Z. Naturforsch. 1987. V. 42A. N 12. P. 1410—1414.
- [7] Pfeifer H. // Phys. Reports. 1976. V. 26. N 7. P. 293—338.
- [8] Ерофеев Л. Н., Сосиков А. И. и др. // ДАН СССР. 1987. Т. 295. № 2. С. 401—405.