

$K_{10}H_3[Gd(SiMo_4W_7O_{39})_2]$ 配合物界面扩渗 Ce 和 Lu 及其介导性能

周百斌^{*,1,2} 韦永德¹ 李中华¹⁽¹⁾ 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)⁽²⁾ 哈尔滨师范大学化学系, 哈尔滨 150080)

关键词: 稀土元素 多金属氧酸盐 化学热扩渗 导电性
 分类号: O632.4

多金属氧酸盐由于具有独特的化学结构, 作为特殊性能的功能材料已引起关注^[1~3]。但其导电性和磁性差别较大, 如何提高其导电性和磁性, 进而制备出一类新型导电性和磁性材料, 人们进行了探索。据文献报道^[4~6], 多金属氧酸盐均是高质子导体, 且电导率多数小于 $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$, 并随温度的升高, 导电性降低, 很难作为固体电解质在氢-氧燃料电池等器件上应用。本文从相关基础理论入手, 采用气相法, 首次研究了 Ce, Lu 通过固-气界面反应对 $K_{10}H_3[Gd(SiMo_4W_7O_{39})_2]$ 多金属氧酸盐簇合物的化学热扩渗。利用 ICP, IR, XRD 等测试手段对渗入的稀土含量和扩渗前后试样的结构进行了初步确定, 采用四电极法对扩渗前后试样的导电性进行了测试发现, 其电导率高于文献报道, 是一种优良的固体电解质, 有望成为功能材料研究的新领域。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

元素分析使用美国 Leeman 公司产 ICP-AES 电感耦合等离子发射光谱仪; 红外光谱由美国 PE 公司产 Spectrum one FT-IR 红外光谱仪, KBr(S.P. 级) 压片测定; 物相分析采用日本理学产 D/MAX-3C 型 XRD 射线衍射仪, 铜靶 $K\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15418nm$, 在管电压 40V、管电流 20mA 的条件下测定。导电性的测定在美国产 FLUKE 8505A DIGITAL MULTIMETER 电导率测试系统上完成。所有试剂均为分析

纯。

1.2 配合物的制备^[7]

用酸化乙醚萃取法合成 $H_4[SiMo_4W_8O_{40}] \cdot 20H_2O$ 杂多酸晶体 15g, 溶于 150mL 蒸馏水中, 加热到 65℃, 搅拌下加入稍多于理论计算量的同温 $Gd(NO_3)_3$ 溶液 (氧化物用浓硝酸转化), 以 KAc、冰醋酸缓冲溶液 (15g KAc: 15mL H_2O : 1mL HAc) 调其 pH = 4.4 ~ 5.0, 趁热过滤, 滤液置 0 ~ 3℃ 冰箱中, 放置 2h 左右, 出现油状物, 24h 后转变成八面体晶体, 在母液中重结晶 3 次, 得纯净的浅黄色晶体。经元素分析确定组成; IR、UV 光谱验证结构。

1.3 化学热扩渗

根据文献^[8]方法, 首先把所合成的多金属氧酸盐簇合物在压力为 15MPa 下, 加工成直径为 10mm, 厚度为 3mm 的圆片, 使用自配稀土渗剂, 渗剂中稀土的含量为 10%。在自制小型专用坩埚扩渗炉中进行扩渗实验, 以 XMT-101 型精密控温仪控制温度, 扩渗温度为 $550 \pm 0.5^\circ C$, 扩渗时间为 2h。扩渗后的试样随炉冷却。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

将扩渗前后的样品, 在同一仪器上进行元素含量分析, 得到样品中各元素的含量见表 1。结果表明扩渗后样品中含有微量稀土元素 Ce 和 Lu, 说明稀土元素已渗入到了多金属氧酸盐簇合物体相和表相

收稿日期: 2002-03-20。收修改稿日期: 2002-06-05。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29671009)。

* 通讯联系人。E-mail: zgzb@0451.com

第一作者: 周百斌, 男, 38 岁, 博士生, 教授; 研究方向: 多酸化学。

表 1 扩渗前后 $K_{10}H_3[Gd(SiMo_4W_7O_{39})_2]$ 的元素含量

Table 1 Contents of Elements in the Samples before and after Permeation (%)

	Gd	Ce	Lu	Si	Mo	W
before permeation	2.68			0.95	12.95	45.82
after permeation	2.64	0.13	0.25	0.96	13.04	45.40

中,生成了新的稀土化合物。

2.2 IR 光谱

室温下,在同一仪器上测定了扩渗前后 $K_{10}H_3[Gd(SiMo_4W_7O_{39})_2]$ 化合物的 IR 谱,如图 1,主要谱带的指认见表 2。从图 1 和表 2 可以看出,扩渗后试样的多阴离子 POMs 的特征振动吸收峰依然存在,说明扩渗后样品仍保持 Keggin 结构,但与扩渗前多金属氧酸盐的 IR 谱图相比,峰值发生了红移或蓝移,是由于稀土元素的渗入,导致化合物的对称性降低所致,表明扩渗的稀土元素与杂多配合物组份间存在键合作用,进一步证明了,稀土元素已扩渗到了多金属氧酸盐晶体的体相中,与 ICP 的测试结果一

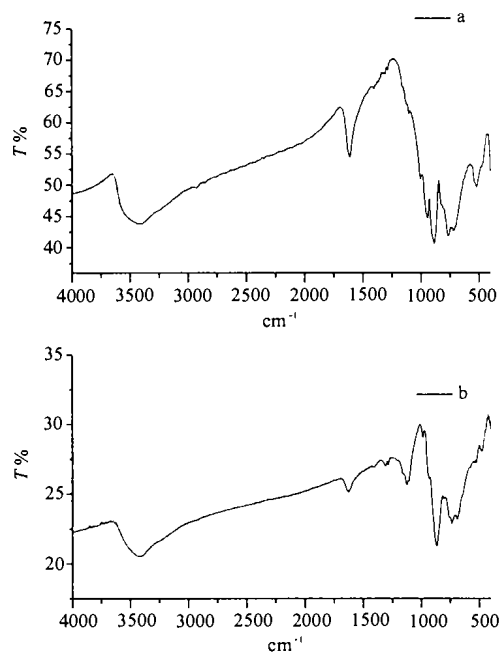


图 1 扩渗前后 $K_{10}H_3[Gd(SiMo_4W_7O_{39})_2]$ IR 光谱
Fig. 1 IR spectra of $K_{10}H_3[Gd(SiMo_4W_7O_{39})_2]$

a: before permeation
b: after permeation

表 2 $K_{10}H_3[Gd(SiMo_4W_7O_{39})_2]$ 配合物扩渗前后 IR 峰值的指认Table 2 Assignment of the IR Data of $K_{10}H_3[Gd(SiMo_4W_7O_{39})_2]$ before and after Permeation (cm^{-1})

POMS	$\nu_a(M-O_d)$	$\nu_{as}(M-O_d)$	$\nu_{as}(Si-O_s)$	$\nu_{as}(M-O_c-M)$	$\nu_o(Si-O)$
$K_{10}H_3[Gd(SiMo_4W_7O_{39})_2]$	1003	942	886	822	766 777 520
after permeation	1023	984	865	845	737 690 522

致。

2.3 XRD 谱

扩渗后试样的 XRD 谱图见图 2。从图可见与扩渗前^[7]杂多配合物的衍射峰存在差异,说明化合物的晶体结构发生了变化,稀土元素的渗入导致了试样晶界及体相结构的变化,进一步证明了渗入的稀土元素与杂多配合物的组份间有成键的作用,详细的结构分析将另文报道。

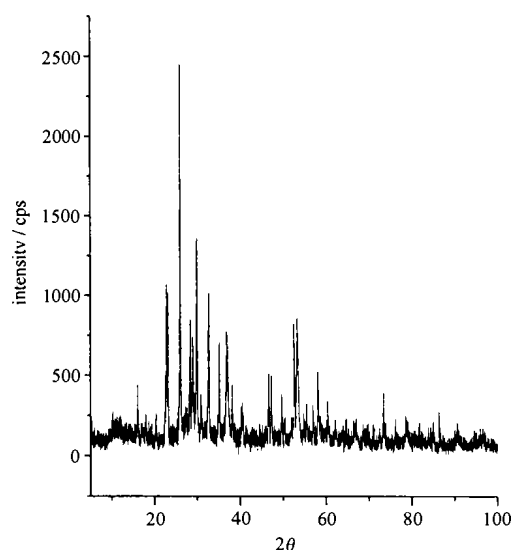


图 2 扩渗后 $K_{10}H_3[Gd(SiMo_4W_7O_{39})_2]$ 的 XRD 谱
Fig. 2 XRD Pattern of $K_{10}H_3[Gd(SiMo_4W_7O_{39})_2]$
(after permeation)

2.4 导电性

在同一仪器,同样的条件下,测定了扩渗前后试样的电导率。扩渗前电导率为 $\sigma = 3.364 \times 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$,扩渗后 $\sigma = 4.846 \times 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$,电导率提高了 1.440×10^6 倍。说明通过化学热扩渗显著改善了多金属氧酸盐的性能,使其可能成为优良的固体电解质。

3 结 论

首次采用气相法对杂多配合物进行稀土的化学热扩渗,使其导电性提高了 10^6 倍,确证了 Ce, Lu 已渗入到试样的体相中。同时扩渗后的试样保留了多阴离子的 Keggin 结构特征,但化合物的晶体结构发生了变化。具体的结构表征及 Ce, Lu 与配合物组元间的键合形式,价态等,将另文报道。

参 考 文 献

- [1] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许 林) *Introduction of Polyacid Chemistry*(多酸化学导论), Beijing: Chemical Industry Press, **1998**, p4.
- [2] Dimitris E. K. *A Survey of Application of Polyoxometalates*. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**(1), 359.
- [3] ZHOU Bai-Bin(周百斌), MA Hui-Yuan(马慧媛), WEI

Yong-De(韦永德) *Zhongguo Xitu Xuebao*(*J. Chin. Rare Soc.*), **2001**, **19**(10), 393.

- [4] Nakamura O. *Chem. Lett.*, **1979**, **115**, 17.
- [5] YU Xin-Wu(余新武), LIU Shu-Xia(刘术侠), WANG Ge(王 戈), WANG XIU-Li(王秀丽), WANG En-Bo(王恩波) *Huaxue Xuebao*(*Acta Chim. Sin.*), **1996**, **54**, 864.
- [6] WANG Li(王 力), LIU Zong-Rui(刘宗瑞), ZHOU Yun-Shan(周云山), WANG En-Bo(王恩波) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(*Chem. J. Chin. Univ.*), **1997**, **18**(6), 846.
- [7] ZHOU Bai-Bin(周百斌), SHAN Yong-Kui(单永奎), LIU Zong-Xu(刘宗绪), ZHANG Xi-Long(张锡龙) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(*Chem. J. Chin. Univ.*), **1991**, **12**(11), 1425.
- [8] WEI Yong-De(韦永德), LIU Zhi-Ru(刘志儒), WANG Chun-Yi(王春义), FAN Ai-Ling(范爱玲), CHENG Jian-Min(程建民) *Jinshu Xuebao*(*Acta Meta. Sin.*), **1983**, **19**(5), B197.

The Conductivity and the Dielectric Behavior of $K_{10}H_3[Gd(SiMo_4W_7O_{39})_2]$ Treated by Ce, Lu Interface Permeation

ZHOU Bai-Bin^{*-1,2} WEI Yong-De¹ LI Zhong-Hua¹

(¹ Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(² Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080)

The air-solid interface reaction of Ce, Lu with $K_{10}H_3[Gd(SiMo_4W_7O_{39})_2]$ through chemistry-heated permeation is reported for the first time. The permeated complex is characterized by ICP and the result shows that the minimum Ce, Lu can permeate into the inner sphere of $K_{10}H_3[Gd(SiMo_4W_7O_{39})_2]$. The IR, XRD patterns give the evidence that after permeation the complex still keeps the Keggin structure, however, its crystal structure is different from the complex before permeation. The conductivity of the permeated complex has been measured with the four-electrode method and the data show that the conductivity of the complex after permeation is 10^6 times higher than that of the sample before permeation and reaches $4.846 \times 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$. These indicate that the permeated complex is a good solid electrolyte and further applications are also expected.

Keywords: rare earth polyoxometalates chemical thermal diffusion-permeation conductivity