

# 取代型 Dawson 结构钨磷镓杂多酸的合成及导电性能

钱学宇<sup>①</sup>, 何芷琪<sup>①</sup>, 吴庆银<sup>①\*</sup>, 童霞<sup>①</sup>, 闫文付<sup>②</sup>, 龚剑<sup>③</sup>

① 浙江大学化学系, 杭州 310027;

② 无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林大学化学学院, 长春 130012;

③ 多酸科学教育部重点实验室, 东北师范大学化学学院, 长春 130024

\* 联系人, E-mail: qywu@zju.edu.cn

2010-10-28 收稿, 2010-12-05 接受

国家自然科学基金(21071124)、浙江省自然科学基金(Y4090183)、无机合成与制备化学国家重点实验室开放基金(2010-16)和多酸科学教育部重点实验室开放基金(DS-20080102)资助项目

**摘要** 采用降解-离子交换-冷冻法合成了一种取代型 Dawson 结构钨磷镓杂多酸  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$ . 通过电位滴定、红外、紫外、X 射线粉末衍射及热重-差热分析等手段对其进行了表征. 在此基础上, 研究了  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的质子导电性能及机理. 结果表明, 在 50℃ 时, 该化合物的电导率为  $5.44 \times 10^{-3} S/cm$ , 是一种新的固体高质子导体. 通过测定不同温度下产物的电导率, 得到  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的活化能是 36.04 kJ/mol, 其质子导电机理为 Vehicle 机理.

## 关键词

杂多酸  
Dawson 结构  
合成  
电导率  
导电机理

自从 1979 年 Nakamura 等人首先报道杂多酸的质子导电性以来, 由于其相当高的质子导电性, 杂多酸在燃料电池、传感器及电显色装置等方面具有潜在的应用前景, 引起了人们的广泛重视<sup>[1,2]</sup>.

在杂多酸晶体中有两种类型的质子: 其一是与杂多阴离子作为一整体相连的离域水合质子; 其二是定位在杂多阴离子中桥氧原子上的非水合质子. 离域水合质子易流动, 在杂多酸晶体中呈“假液相”特征. 因此, 杂多酸是高质子导体和有前途的固体电解质<sup>[3,4]</sup>. 近年来, 人们已注意到通过改变杂多酸的化学环境可以明显提高其质子电导率, 从而对开发新的固体电解质, 扩大杂多酸固体电解质的应用范围寄予了极大的希望. 在改变化学环境的许多方法中, 以一个或多个金属元素取代杂多化合物中配位金属元素被认为是最有效的手段之一. 取代型杂多酸就是用一个或多个过渡金属取代三金属簇  $M_3O_{13}$  中的金属而形成的多元杂多酸, 它组分可调, 有利于进行设计, 其性能可系统地调控. 因此, 取代型杂多酸的研究是杂多化合物基础研究的前沿工作. 近年

来, 杂多酸的导电性研究进展比较迅速, 已从最初的二元杂多酸发展到了三元杂多酸甚至四元杂多酸, 但结构还仅局限于 Keggin 结构, 对一些非 Keggin 结构的杂多酸(如 Dawson 结构)报道较少<sup>[5-7]</sup>. 本文报道了一种新的取代型 Dawson 结构钨磷镓杂多酸  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的合成、表征及质子电导率, 并对其导电机理进行了研究.

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

Nicolet Nexus 470 FT/IR 红外光谱仪; SHIMADZU U-2550 紫外分光光度计; BRUKER D8 ADVANCE X-射线衍射仪; SHIMADZU 热重-差热分析仪; VMP2 Multichannel potentiostat 电化学全阻抗分析仪. 文中所提及的实验试剂均为分析纯.

### 1.2 取代型 Dawson 结构杂多酸的合成

(1)  $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$  的合成. 按照文献[8]报道的方

英文版见: Qian X Y, He Z Q, Wu Q Y, et al. Synthesis and conductivity of substituted heteropoly acid with Dawson structure  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$ . Chinese Sci Bull, 2011, 56, doi: 10.1007/s11434-011-4445-8

法合成 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}(P_2W_{18})$ , 并通过改良该方法合成了 $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}(P_2W_{17})$ . 具体做法为: 称取约 20 g  $P_2W_{18}$  溶解于 50 mL 蒸馏水, 另取 5 g  $KHCO_3$  溶解于 50 mL 蒸馏水, 搅拌中向  $K_6P_2W_{18}O_{62}$  溶液中滴加  $KHCO_3$  溶液. 滴加完毕后, 搅拌 1 h, 产生大量白色沉淀, 抽滤. 再将  $P_2W_{17}$  溶解于 50 mL 70℃ 水中提纯. 虽然  $K_6P_2W_{18}O_{62}$  比  $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$  更易溶于水, 但当加入  $KHCO_3$  时, 它还是会和  $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$  一起沉淀出来. 为了获得纯的  $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ , 我们用  $NaHCO_3$  代替  $KHCO_3$ .

(2)  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的合成.  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O(P_2W_{17}Ga)$  通过先降解  $P_2W_{18}$ , 形成缺位的  $P_2W_{17}$ , 再与 Ga 原子进行配位, 从而形成  $GaO_6$  型八面体而合成.

将制备好的  $P_2W_{17}$  溶解于 80 mL 70℃ 蒸馏水, 将调好 pH 的  $Ga(NO_3)_3$  溶液(取 3 g  $K_2CO_3$  溶解于 30 mL 蒸馏水, 向 8.70 mL 0.6031 mol/L  $Ga(NO_3)_3$  溶液中滴加  $K_2CO_3$  溶液, 直到产生的沉淀不再溶解为止, 用 pH 试纸测得 pH 约为 5)逐滴滴加到  $P_2W_{17}$  溶液中, 用 HAc 调节反应液 pH 在 5 左右, 加热搅拌, 保持反应在 95℃ 以上进行, 反应 1 h. 将反应液冷却至室温, 抽滤, 将滤液置于冰箱中冷藏, 过夜. 将  $P_2W_{17}Ga$  冷藏溶液取出, 抽滤溶液中析出的晶体, 再用 30 mL 沸水重结晶, 置于冰箱中冷藏, 过夜. 重结晶 3 次后, 抽滤. 产物溶解于 30 mL 沸水, 冷却后加入  $H^+$  型阳离子交换树脂进行离子交换, 过滤, 将含有  $P_2W_{17}Ga$  的滤液在 45℃ 水浴中加热, 浓缩. 将浓缩液置于 40℃ 烘箱干燥, 制得白色固体杂多酸.

### 1.3 元素分析

磷、钨和镓的分析用电感耦合等离子体(ICP)法测定, 水含量用热重法测定. 元素分析结果: Ga 1.49%, P 1.31%, W 67.84%,  $H_2O$  7.57%. 分子式  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的理论值为: Ga 1.52%, P 1.35%, W 67.94%,  $H_2O$  7.43%.

### 1.4 电导率的测定

在室温(18℃), 15 MPa 压力下, 将制得的  $P_2W_{17}Ga$  固体粉末压成直径为 10 mm、厚度为 3.50 mm 的圆片. 用铜片和铜丝作为电极及引线. 用下列电池测定质子电导率: 铜|样品|铜. 变温范围为 18~50℃.

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸度的测定

杂多酸中氢的数量及在水溶液中的电离情况可通过电位滴定来确定<sup>[9]</sup>. 电位滴定曲线(图 1)显示出  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的 7 个氢原子是等同的, 并且它们都是同一步电离.

### 2.2 红外光谱

杂多配合物的红外光谱是由处于电子基态的分子中两个振动能级间的跃迁而产生的, 杂多化合物内不同类型氧键的振动反映了键的电性质和力性质的变化, 并分别对应于一定的特征频率, 与 Dawson 型杂多酸有关的特征振动出现在 700~1100  $cm^{-1}$ . 其振动频率按降序排列依次为:  $\nu_{as}(P-O_a) > \nu_{as}(W-O_d) > \nu_{as}(W-O_b-W) > \nu_{as}(W-O_c-W)$ . 与 Keggin 型杂多酸的相应振动频率相比,  $W-O_c-W$  和  $W-O_d$  振动频率显示出红移, 而  $W-O_b-W$  振动频率则显示出蓝移<sup>[10]</sup>.

图 2 为  $P_2W_{17}Ga$  与  $P_2W_{18}$  比较的红外光谱. 在 700~1100  $cm^{-1}$  可以检测出杂多酸的特征振动, 这表明  $P_2W_{17}Ga$  维持了原有的 Dawson 结构. 图中  $P_2W_{17}Ga$  的 4 个特征振动峰分别是 1090  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{as}(P-O_a)$ ; 964  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{as}(W-O_d)$ ; 914  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{as}(W-O_b-W)$ ; 796  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{as}(W-O_c-W)$ , 而  $P_2W_{18}$  与之相对应的 4 个特征峰则出现在 1091.4, 963.4, 916.0, 792.9  $cm^{-1}$  处. 两种化合物的振动差异可以认为是当原有的 W 原子被 Ga 原子取代后所产生的影响. 在 3450 和 1640  $cm^{-1}$  附近各有一个吸收峰, 分别归结于水分子的 O-H 键的伸缩振动以及 H-O-H 键的弯曲振动.

### 2.3 紫外光谱

由于杂多化合物存在 W-O 键的  $p\pi-d\pi$  荷移跃迁,

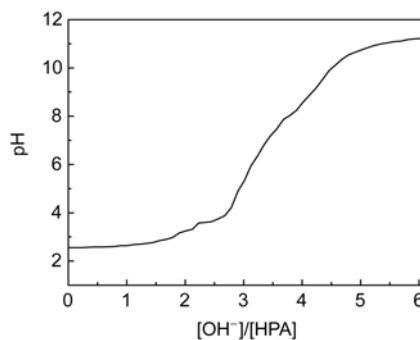


图 1  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的电位滴定曲线

因此,在紫外区大多具有较强的吸收谱带.溶剂的种类、溶剂的 pH、反荷离子及取代元素对杂多配合物紫外光谱都有影响.

Dawson 结构杂多酸晶体的紫外光谱在紫外区具有较强的吸收峰,有 2 个特征强吸收谱带,其中能量较高的一个指认为端基氧原子  $Od \rightarrow W$  的荷移跃迁产生的,能量较低的指认为桥氧  $Ob/Oc \rightarrow W$  的荷移跃迁产生的.在合成的 Dawson 型杂多酸  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的紫外光谱(图 3)中,有 2 个吸收带,其 UV 数据及指认如下: 197.5 nm,  $Od \rightarrow W$ ; 255 nm,  $Ob/Oc \rightarrow W$ .

### 2.4 X 射线粉末衍射

X 射线粉末衍射被广泛用于研究杂多酸的结构形貌及解释其各种特性.图 4 为 Dawson 型杂多酸  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的 X 射线衍射谱图.最强烈的峰存在于约  $8.5^\circ$ .在  $2\theta$  的 4 个变化范围  $7^\circ \sim 10^\circ$ ,  $17^\circ \sim 20^\circ$ ,  $23^\circ \sim 28^\circ$  和  $28^\circ \sim 30^\circ$  中,均表现出 Dawson 结构杂多阴离子所具有的特征衍射峰<sup>[11]</sup>.结合红外、紫外光谱性质,可以确定  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  具

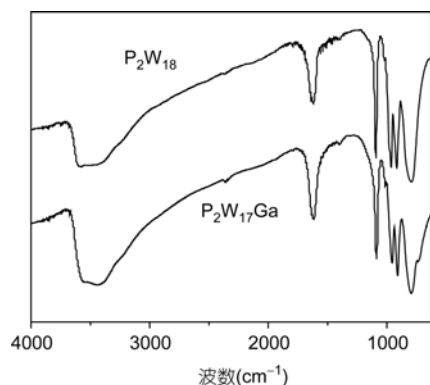


图 2  $P_2W_{17}Ga$  与  $P_2W_{18}$  的红外光谱

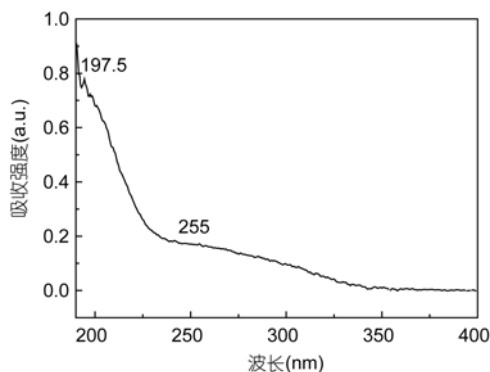


图 3  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的紫外光谱

有 Dawson 结构.

图 5 展示了 Dawson 型杂多酸  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的结构示意图.

### 2.5 热重-差热分析

杂多酸是由质子、杂多阴离子和结晶水构成的.图 6 为  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的 TG-DTA 曲线.  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的 TG 曲线显示其失重总量为 7.57%,说明杂多酸分子中共有 19.26 分子的水.这其中共有 3 种水:结晶水、质子化水和结构水.升温时,从  $34.2 \sim 179.2^\circ C$  最先失去 14.27 分子结晶水,失重量为 5.61%;然后从  $179.2 \sim 345.2^\circ C$  失去 4.00 分子的质子化水,失重量为 1.57%,最后从  $345.2 \sim 524.2^\circ C$  失去 0.99 分子的结构水,失重量为 0.39%.在  $P_2W_{17}Ga$  分子结构中有 1 个水分子的 O 原子与 Ga 原子形成配位键而直接连在 Ga 原子上,所以其确切的分子式应为  $(H_5O_2^+)_2H_5[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 14H_2O$ .

一般情况下,我们把 DTA 曲线中放热峰的温度作为化合物热稳定性的一个标志<sup>[12]</sup>.  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的 DTA 曲线显示了一些吸热峰和放

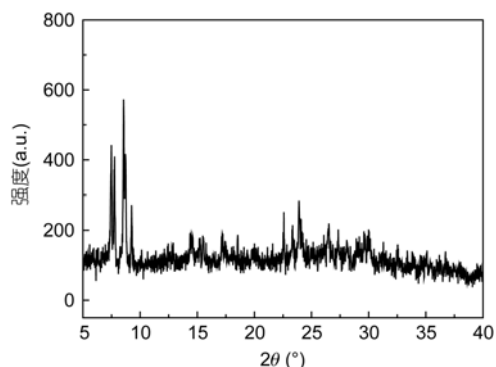


图 4  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的 X 射线衍射图

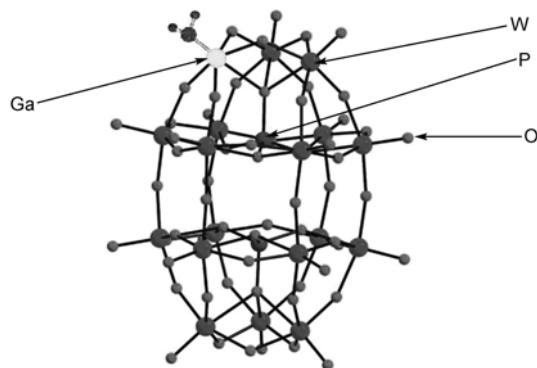


图 5  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的结构示意图

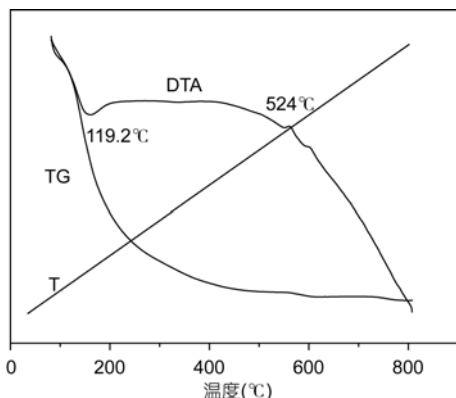


图6  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的 TG-DTA 曲线

热峰. 其脱水过程发生在 119.2°C, 这是一个吸热峰. 而在 524°C 处出现的放热峰则是由于 Dawson 结构的分解而产生的.

### 2.6 质子导电性能

电导率是衡量物质导电性能的重要参数. 电化学阻抗谱是一种频率域的测量方法, 它以测量得到的频率很宽的阻抗谱来研究电极系统, 因而能够比其他常规的电化学方法得到更多的信息.

我们测定了  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  在不同温度下的一系列阻抗谱(测量频率范围为  $0.01 \sim 9.99 \times 10^4$  Hz). 将得到的阻抗谱由等效电路分析可得到其电阻, 再换算成相应的电导率.  $\sigma = (l/R) \cdot (h/S)$  ( $h$  为厚度,  $S$  为截面积). 计算结果表明: 在 18, 30, 41 和 50°C 条件下,  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的电导率分别为  $1.25 \times 10^{-3}$ ,  $2.52 \times 10^{-3}$ ,  $4.56 \times 10^{-3}$  和  $5.44 \times 10^{-3}$  S/cm, 是一种新的固体高质子导体.

质子电导率是一种质子运动能力的表现. 当前主要有两种质子导电机理: Vehicle 机理和 Grotthuss 机理<sup>[13]</sup>. 在 Vehicle 机理中, 水通过形成  $H_3O^+$  来促进质子运动. 而在 Grotthuss 机理中, 大量的水通过形成氢键网络来促进质子运动<sup>[14]</sup>. 对于结晶水来说, 杂多酸可看做是一个 Bronsted 酸, 可以使其对结晶

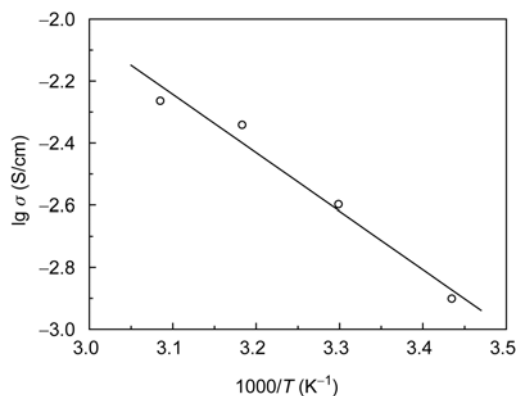


图7  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的 Arrhenius 曲线

水的约束相对松散, 这使其具有一个高的质子电导率<sup>[15]</sup>. 一般情况下, Vehicle 机理的活化能较高(20 kJ/mol 以上), 而 Grotthuss 机理的活化能较低(10 kJ/mol 以下).

此外, 我们用所得到的电导率对温度作图就得到  $\lg \sigma - 1/T$  的 Arrhenius 曲线(图 7), 由其斜率求得取代型杂多酸  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的质子电导活化能为 36.04 kJ/mol, 该活化能较高, 说明其质子导电机理为 Vehicle 机理. 在 18~50°C 范围内, Dawson 型杂多酸  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的电导率随温度的升高而增大.

### 3 结论

我们首次合成了一种新的固体高质子导体——取代型 Dawson 结构钨磷镓杂多酸  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$ , 并对其进行了电位滴定、红外、紫外、X 射线粉末衍射及热重-差热分析等表征. 通过测量该化合物在不同温度下的阻抗谱, 得到不同温度下的电导率. 结果表明, 在 18~50°C 温度范围内, 其电导率随着温度的增加而增大. 通过其 Arrhenius 曲线计算出了它的质子电导活化能为 36.04 kJ/mol, 该活化能较高, 表明  $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$  的质子导电机理为 Vehicle 机理.

### 参考文献

- 1 Nakamura O, Kodama T, Oginio I, et al. High-conductivity solid proton conductors-dodecamolybdophosphoric acid and dodecatungstophosphoric acid crystals. Chem Lett, 1979, (1): 17-18
- 2 Coronado E, Gomez-Garcia C J. Polyoxometalate-based molecular materials. Chem Rev, 1998, 98: 273-296
- 3 Kim W B, Voitl T, Rodriguez-Rivera G J, et al. Powering fuel cells with CO via aqueous polyoxometalates and gold catalysts. Science, 2004, 305: 1280-1283

- 4 Wang X L, Zhang H, Wang E B, et al. Phosphomolybdate-polypyrrole composite bulk-modified carbon paste electrode for a hydrogen peroxide amperometric sensor. *Mater Lett*, 2004, 58: 1661–1664
- 5 Wu Q Y, Sang X G, Liu B, et al. Synthesis and performance of high-proton conductor undecatungstochromioindic heteropoly acid. *Mater Lett*, 2005, 59: 123–126
- 6 Wu Q Y, Sang X G, Shao F, et al. Synthesis and conductivity of undecatungstocobaltoindic heteropoly acid. *Mater Chem Phys*, 2005, 92: 16–20
- 7 Wu Q Y, Sang X G. Synthesis and conductivity of solid high-proton conductor  $H_5GeW_{10}MoVO_{40} \cdot 21H_2O$ . *Mater Res Bull*, 2005, 40: 405–410
- 8 Contant R. Potassium octadecatungstodiphosphates(V) and related lacunary compounds. *Inorg Synth*, 1990, 27: 104–111
- 9 Wu Q Y, Sang X G, Liu B, et al. Synthesis and performance of high-proton conductor undecatungstochromioindic heteropoly acid. *Mater Lett*, 2005, 59: 123–126
- 10 吴庆银, 柳云骐, 唐瑜. 现代无机合成与制备化学. 北京: 化学工业出版社, 2010
- 11 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论. 北京: 化学工业出版社, 1998
- 12 Zhao S L, Wu Q Y, Huan X L, et al. Preparation and conductivity of substituted germanic heteropoly acids polyethylene glycol hybrid materials. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107: 2545–2548
- 13 Checkiewicz K, Zukowaska G, Wiczorek W. Synthesis and characterization of the proton-conducting gels based on PVdF and PMMA matrixes doped with heteropolyacids. *Chem Mater*, 2001, 13: 379–384
- 14 Janik M J, Davis R J, Neurock M. Anhydrous and water-assisted proton mobility in phosphotungstic acid. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5238–5245
- 15 Kreuer K D. Proton conductivity: Materials and applications. *Chem Mater*, 1996, 8: 610–641