

Научная статья

УДК 546.831'185:548.75:543.429.23:544.016.2'034

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_232_06_9

EDN: IYLTFW

Синтез, строение и особенности протонной подвижности в γ - $\text{NH}_4\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$

А.Б. Слободюк✉, Н.А. Диденко, Е.И. Войт

Арсений Борисович Слободюк

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

amry@ich.dvo.ru

<http://orcid.org/0000-0002-1363-493X>

Нина Алексеевна Диденко

научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

ndidenko@ich.dvo.ru

<http://orcid.org/0009-0007-4663-4702>

Елена Ивановна Войт

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

evoit@ich.dvo.ru

<http://orcid.org/0000-0002-3709-2944>

Аннотация. Проведено комплексное исследование соединения γ - $\text{NH}_4\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ методами РФА, ТГ-ДТА, ИК и ЯМР (^1H , ^{31}P , ВМУ) спектроскопии. Наличие двух типов фосфатных групп в структуре γ - $\text{NH}_4\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ подтверждено присутствием характеристических полос в ИК спектре и сигналов в спектре ЯМР ВМУ ^{31}P . Методами ИК и ЯМР спектроскопии изучены особенности водородной связи в соединении, установлено наличие независимо протекающих диффузионных движений протонов и сорбированных молекул воды. Методом дифференциального термического анализа исследован процесс разложения соединения.

Ключевые слова: фосфаты циркония(IV), слоистая структура, термические свойства, ИК спектры, ЯМР

Для цитирования: Слободюк А.Б., Диденко Н.А., Войт Е.И. Синтез, строение и особенности протонной подвижности в γ - $\text{NH}_4\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 6. С. 105–116. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_232_06_9.

Финансирование. Работа была выполнена в рамках государственного задания FWFN (0205)-2022-0003 Института химии ДВО РАН.

© Слободюк А.Б., Диденко Н.А., Войт Е.И., 2023

Synthesis, structure and proton mobility in $\gamma\text{-NH}_4\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$

A.B. Slobodyuk, N.A. Didenko, E.I. Voit

Arseniy B. Slobodyuk

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ampy@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0002-1363-493X>

Nina A. Didenko

Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ndidenko@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0009-0007-4663-4702>

Elena I. Voit

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
evoit@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0002-3709-2944>

Abstract. A comprehensive study of the $\gamma\text{-NH}_4\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ compound was carried out by XRD, TG-DTA, IR and NMR (^1H , ^{31}P , MAS) spectroscopy. The presence of two types of phosphate groups in the structure of $\gamma\text{-NH}_4\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ is confirmed by the observation of characteristic bands in the IR spectra and signals in the MAS ^{31}P NMR spectra. Using IR and NMR spectroscopy, the features of the hydrogen bond in the compound were studied, and the presence of independently occurring diffusion motions of protons and adsorbed water molecules was established. The decomposition process of the compound was studied by the method of differential thermal analysis.

Keywords: zirconium(IV) phosphates, layered structure, thermal behavior, IR spectra, NMR

For citation: Slobodyuk A.B., Didenko N.A., Voit E.I. Synthesis, structure and proton mobility in $\gamma\text{-NH}_4\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(6):105-116. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_232_06_9.

Funding. The work was carried out within the framework of the government assignment, project N FWFN (0205)-2022-0003 of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.

Введение

Слоистые фосфаты циркония(IV) вызывают значительный интерес в течение последних двух десятилетий из-за их потенциального применения в качестве новых материалов, которые могут обладать ионообменными, абсорбционными, разделительными свойствами, ионной проводимостью, а также гетерогенными каталитическими и нелинейно-оптическими свойствами второго порядка [1, 2].

Слоистые фосфаты циркония $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 1, 2$) характеризуются ионообменными свойствами, заключающимися в замещении протонов кислых фосфатных групп на катионы сорбируемых элементов с образованием кислых или средних солей. Моногидрат $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ с межслоевым расстоянием $d = 7,56 \text{ \AA}$ (α -фаза) и дигидрат $Zr(H_2PO_4)(PO_4) \cdot 2H_2O$ с $d = 12,2 \text{ \AA}$ (γ -фаза) являются «родоначальниками» рядов соединений с различающимися структурами. Октаэдрические группы ZrO_6 и тетраэдрические фосфатные могут быть расположены двумя способами с образованием разных плоских макромолекул, имеющих одинаковый химический состав $[Zr_n(PO_4)_{2n}]^{2n-}$, но разное строение [3, 4, 5].

Соли слоистых фосфатов циркония с отношением P/Zr = 2 двух типов с общими формулами $M^1ZrH(PO_4)_2$ и $M_2^1Zr(PO_4)_2$ ($M^1 = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$) существуют как в виде гидратированных соединений с различными гидратными числами, так и в виде соответствующих безводных фаз. Аммониевые производные выгодно отличаются от изоформульных аналогов с одновалентными катионами наличием протонсодержащих групп, которые могут быть возможными участниками протонного обмена в соединении.

Известно, что слоистые фосфаты Zr и Ti состава $M(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 1, 2$) высокой степени кристалличности могут быть получены при предварительном комплексобразовании четырехвалентного металла с HF и последующим медленным разложением фторидокомплекса в присутствии фосфорной кислоты либо путем постепенного удаления HF [6], либо медленным повышением температуры [7]. Также было обнаружено, что моноаммонийная форма γ -ZrP, обладающая высокой степенью кристалличности, может быть получена растворным методом в присутствии ионов фтора [8, 9]. В [8] для кристаллизации соединения γ - $NH_4Zr(HPO_4)(PO_4)$ водный раствор реакционной смеси $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ - $NH_4H_2PO_4$ -HF был выдержан при 80° в течение 5 дней на водяной бане.

В представленной работе с целью уточнения, дополнения, систематизации и обобщения данных о строении, термической устойчивости и характере протонной подвижности в соединении γ - $NH_4Zr(HPO_4)(PO_4)(\gamma$ - $NH_4ZrP)$ проведено его комплексное исследование методами РФА, ТГ-ДТА, ИК и ЯМР (1H , ^{31}P , MAS) спектроскопии.

Синтез

В настоящем сообщении γ - NH_4ZrP получен через промежуточное разнотетраэдрическое фторсодержащее соединение Zr состава $NH_4ZrF(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$, синтезированное из водного раствора HF. Кристаллогидрат образуется из реакционной смеси $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ - NH_4F - H_3PO_4 - NH_4OH (мольное отношение компонентов соответственно 1:1:3:1) в водном растворе фтористоводородной кислоты при комнатной температуре. Полученное соединение состава $NH_4ZrF(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$ имеет индивидуальную рентгенограмму (рис. 1, а), и его можно рассматривать как продукт присоединения NH_4F и молекул H_2O к кислому фосфату циркония α - $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ с однотипными HPO_4 -группами в структуре [3, 4]. Наличие на рентгенограмме $NH_4ZrF(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$ первого дифракционного рефлекса в области $2\Theta = 10,74^\circ$ указывает на слоистую структуру синтезированного соединения (с величиной межслоевого расстояния $d = 8,24 \text{ \AA}$).

В результате процессов дегидратации и дегидрофторирования исходного соединения $\text{NH}_4\text{ZrF}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в «мягких» условиях (на воздухе с низкой относительной влажностью 20–30 % при комнатной температуре) образуется, по данным РФА (карта 01-082-2401 С) (рис. 1, б), соединение $\gamma\text{-NH}_4\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ с известной структурой [9].

Методы исследования

Термическое исследование полученного соединения $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrP}$ проведено на дериватографе Q-1000 MOM в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин. Навеска образца составляла 70 мг. В качестве эталона использован прокаленный Al_2O_3 .

Рентгендифракционные данные для соединений были получены на дифрактометрах STOE STADI P ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, Ge – монокроматор) и Bruker D8 ADVANCE (CuK_{α} -излучение, графитовый монокроматор). Для получения информации о составе продуктов использовали банк порошковых данных PDF-2. Рентгенограммы исследованных в рамках данной работы соединений приведены на рис. 1.

ИК спектры получены в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре с использованием прибора IR-Affinity на окне KRS-5 с образцов, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле.

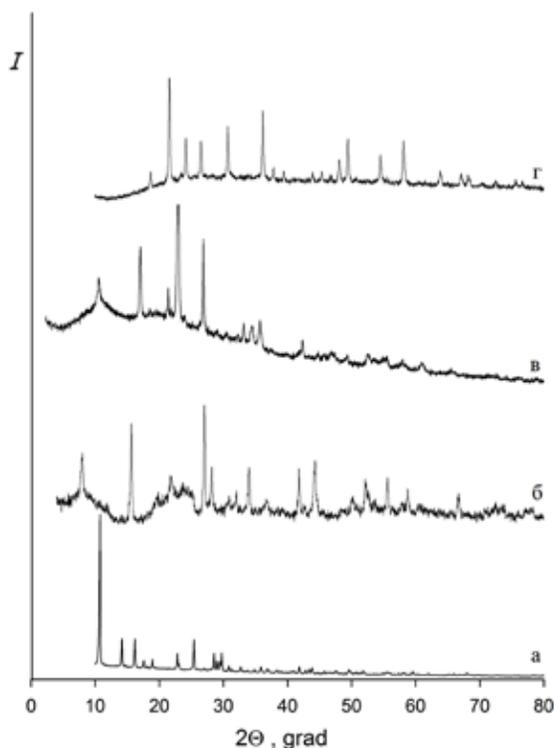


Рис. 1. Рентгенограммы соединений $\text{NH}_4\text{ZrF}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (а), $\gamma\text{-NH}_4\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ (б) и продуктов нагревания последнего до температур: 600 °С (в) и 900 °С (г)

Спектры ЯМР ^1H , ^{31}P записывали на спектрометре Bruker Avance AV-300 (300 МГц для ядра ^1H) в диапазоне температур $(150\text{--}420 \text{ К}) \pm 2^\circ$. Для записи спектров с вращением образца под магическим углом (ВМУ, $\nu_r = 3\text{--}12 \text{ кГц}$) использовали соответствующие датчики и роторы диаметром 4 мм. Ошибка измерения вторых моментов M_2 (в кГц^2) спектров ЯМР не превышала 5 %, а ширины спектральной линии на половине высоты (полуширины $\Delta\nu$, кГц) – 2 %. Химические сдвиги ХС, δ (в м.д.) резонансных сигналов в спектрах ЯМР ^1H измеряли относительно тетраметилсилана с ошибкой 0,1 м.д., в спектрах ^{31}P – относительно 85 % H_3PO_4 с ошибкой 0,5 м.д. Разложение спектров на компоненты и измерение их интегральных интенсивностей (с ошибкой не выше 5 %) производилось в самостоятельно разработанной программе.

Результаты и их обсуждение

РСА. Соединение $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrP}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр. гр. $P2_1/m$ [9]. Его структура состоит из анионного комплекса $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)]^-$ слоистого строения и катионов NH_4^+ , межслоевое расстояние составляет 11,33 Å (рис. 2).

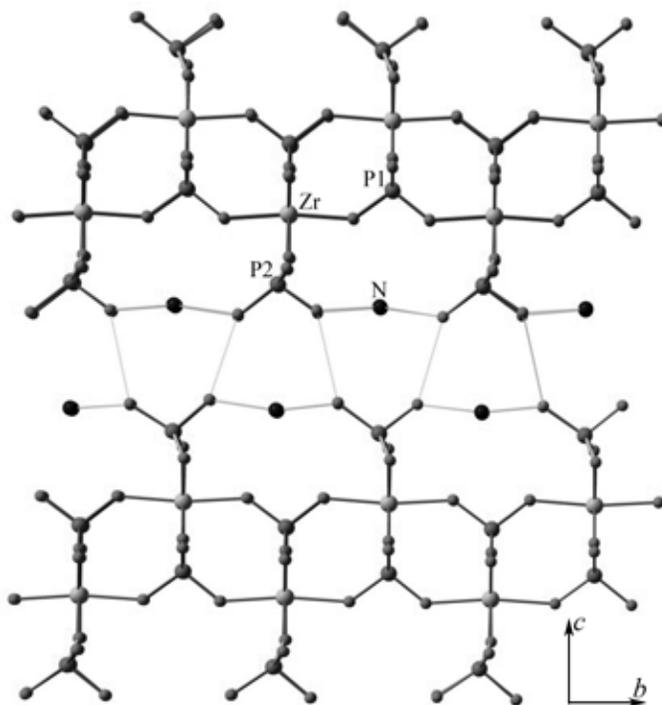


Рис. 2. Фрагмент структуры $\gamma\text{-NH}_4\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ по данным [9]

Аналогичное межслоевое расстояние найдено в структуре кристаллогидрата состава $\gamma\text{-Zr}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, полученного при нагревании двухводного гидрата $\gamma\text{-Zr}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\gamma\text{-ZrP}$, $d = 12,41$ Å) в интервале температур 30–65 °С [10]. Очевидно, что катионы NH_4^+ в кристаллической решетке исследуемой $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrP}$ фазы занимают позиции молекул H_2O в структуре моногидрата $\gamma\text{-Zr}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Следует отметить, что в слоистой структуре «родоначального» соединения $\gamma\text{-ZrP}$ определено два типа фосфатных групп – одна PO_4^{3-} , другая H_2PO_4^- ; – связанных с Zr в более плотные слои, в отличие от $\alpha\text{-ZrP}$, в структуре которого найдены однотипные ионы HPO_4^{2-} [4, 5].

Термический анализ

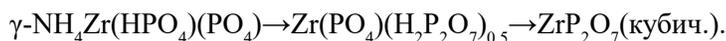
Приведенные в работах [8, 9] термоаналитические данные для $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrP}$ являются неполными. При нагревании соединения ТГ (термогравиметрический) анализ показал потерю массы (Δm) 0,82 % при 150 °С (удаление сорбированной воды) и общую потерю 12,7 % при 1000 °С (образование конечного продукта ZrP_2O_7 с $\Delta m_{\text{расч.}} = 11,67$ %) [9].

В [8] установлено, что разложение моноаммонийной фазы происходит в две стадии: в области температур 200–400° (удаление одной молекулы NH₃ и 0,7 молекулы H₂O) и при 650–900 °С (удаление 0,3 молекулы H₂O) с образованием кубического ZrP₂O₇. Авторы предположили, что сначала при конденсации OH-групп образуется слоистый γ-пирофосфат, аналогичный описанному в [11], полученный при разложении γ-Zr(HPO₄)₂·2H₂O (T = 700 °С). Написание формулы H-формы γ-фазы оставлено как в первоисточнике. После 1994 г. γ-ZrP в соответствии с кристаллической структурой имеет формулу γ-Zr(H₂PO₄)(PO₄)·2H₂O. В [8, 11] отмечено также, что в слоистом γ-пирофосфате все еще присутствует большое количество неконденсированных P–OH-групп наряду с частично образованными P–O–P мостиками между слоями.

По данным ТГ-ДТА, полученным в этом исследовании, начало разложения γ-NH₄ZrP отмечается при 250 °С и происходит в две перекрывающиеся стадии с максимальной скоростью при 350 и 390 °С по кривой ДТГ. При этом на кривой ДТА фиксируется широкий малоинтенсивный эндоэффект, переходящий в слабо-разрешенный экзоэффект с двумя максимумами при 360 и 390 °С. Из полученных данных следует, что разложение межслоевых катионов NH₄⁺ с удалением аммиака из исходного соединения сопряжено по температуре с разложением образующегося кислого фосфата Zr с удалением воды. Кроме того, процессы терморазложения соединений (эндоэффекты) перекрываются процессами кристаллизации (экзоэффекты) образующихся соединений. Убыль массы при 410 °С составляет 9,0 %, что соответствует удалению одной молекулы NH₃ и ~0,5 молекулы H₂O на формульную единицу (Δm_{расч.} = 8,66 %). При нагревании выше 410 °С происходит постепенная убыль массы без выраженных эффектов на ДТА. Выход летучих продуктов при 800 °С (11,1 %) соответствует удалению молекулы NH₃ и 0,9 молекулы H₂O (Δm_{расч.} = 11,07 %). Расчетная величина Δm при образовании ZrP₂O₇ составляет 11,67 %.

Методом РФА установлено, что при нагревании образцов до температуры 600 °С наблюдается образование преимущественно фазы слоистого строения (с межслоевым расстоянием 8,39 Å) с небольшой примесью фазы ZrP₂O₇. Рентгенограмма полученного продукта (рис. 1, в) совпадает с рентгенограммами образцов, полученных нагреванием γ-Zr(HPO₄)₂·2H₂O до T = 550 °С [10] или до T = 700 °С [11]. Во всех случаях конденсация дигидрофосфатных групп в H-форме (ее обозначают как β-Zr(PO₄)(H₂PO₄)) протекает ступенчато через образование частично конденсированного продукта предположительно состава Zr(PO₄)(H₂P₂O₇)_{0,5} по аналогии с изоформульным производным Ti [12]. Монофазный продукт ZrP₂O₇(кубич.) образуется лишь при повышении температуры до 900 °С (рис. 1, з).

Таким образом, согласно полученным данным разложение γ-NH₄ZrP на воздухе можно описать последовательностью превращений:



Колебательная спектроскопия

Согласно данным РСА в структуре γ-NH₄ZrP осуществляются межслоевые взаимодействия, в которых фосфатные анионы соединены между собой H-связями (рис. 2). В их образовании участвуют два из четырех атомов О (один

как донор H^+ , другой как акцептор) тетраэдра $P(2)O_4$. Протон распределен между двумя структурно эквивалентными атомами кислорода $O(6)...O(6)$ [9] и участвует в сильной разупорядоченной H -связи ($O...O$ 2,48 Å).

Сведения о строении исходного $\gamma-NH_4ZrP$ и продуктов его разложения были получены методами колебательной (ИК) спектроскопии. В спектрах исследуемых соединений проявляются характеристические полосы практически всех функциональных групп (рис. 3).

Для тетраэдрической PO_4 -группы симметрии T_d из девяти нормальных колебаний $\Gamma = \nu(A_1, \nu_1) + \delta(E, \nu_2) + \nu(F_2, \nu_3) + \delta(F_2, \nu_4)$ в ИК спектре должны быть активны ν_3 и ν_4 . Присоединение протона к иону PO_4^{3-} ведет к образованию иона HPO_4^{2-} , локальная симметрия которого всегда ниже тетраэдрической и зависит от ориентации POH -групп. Расщепление полос в ИК спектрах обсуждаемых соединений в областях 1160–850 (ν_3) и 600–300 (ν_4) cm^{-1} свидетельствует о снижении локальной симметрии фосфатных тетраэдров.

В ИК спектре $\gamma-NH_4ZrP$ полосы колебаний катионов NH_4^+ находятся при 3190, 1429 cm^{-1} , что свидетельствует о средней прочности H -связей типа $N-H...OP$ с расстоянием $N...O$ в диапазоне 3,0–2,8 Å, объединяющих катион и анион. Полоса асимметричных валентных колебаний фосфатных групп четко структурирована – заметно ее расщепление на ряд максимумов (рис. 3). Присутствие двух типов фосфатных групп PO_4^{3-} и HPO_4^{2-} в структуре $\gamma-NH_4ZrP$ подтверждается наличием двух групп полос. Колебанию ν_3 депротонированных ионов PO_4^{3-} отвечает максимум при 1026 cm^{-1} со слаборазрешенными плечами при 1000 и 1036 cm^{-1} [13–15]. Расположенные выше по частоте максимумы 1050, 1066 cm^{-1} ($\nu_{as} P-O$) и валентная полоса средней интенсивности ~ 931 cm^{-1} ($\nu P-OH$) указывают на наличие части протонированных ионов HPO_4^{2-} в структуре, что согласуется с данными РСА. Также в ИК спектре проявляются два набора полос деформационных колебаний ~ 545 пл., 514 cm^{-1} ($\delta O-P-OH$) и $\sim 640, 600$ cm^{-1} ($\delta O-P-O$), относящихся к колебаниям ионов HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} соответственно.

Положение ИК полосы моды δPOH , зависящей от прочности H -связей, фиксируется при 1226 cm^{-1} . Полоса в спектре хорошо очерчена, что можно объяснить организацией однотипных H -связей $POH...OP$ ($O...O$ 2,48 Å) [9].

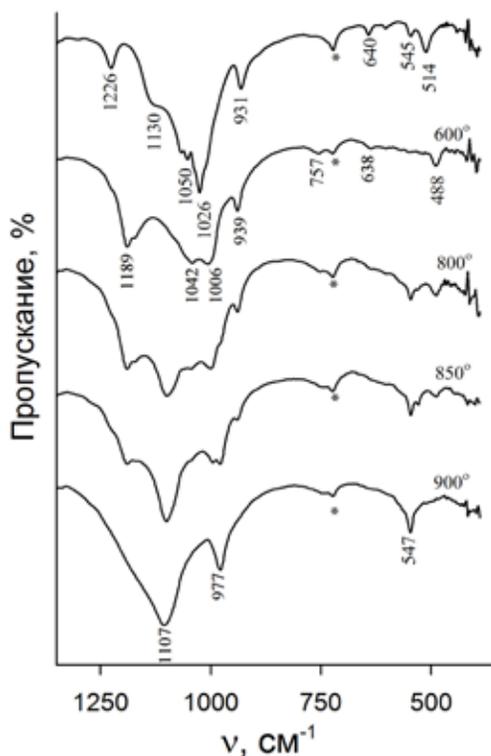


Рис. 3. ИК спектры $\gamma-NH_4ZrP$ и продуктов его нагревания до указанных температур. Звездочками отмечена полоса вазелинового масла

Продукты разложения $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrP}$ при нагревании в интервале 600–900 °С

В ИК спектре промежуточного продукта предполагаемого состава $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_{0,5}$, полученного нагреванием до 600 °С соединения $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrP}$, проявляется набор полос валентных колебаний 1189, 1042, 1006, 939 см^{-1} от двух фосфатных групп в виде ионов PO_4^{3-} и $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ (рис. 3). Наличие PO_4^{3-} ионов подтверждается присутствием максимумов полос при 1006 и 638 см^{-1} , относящихся к $\nu_{\text{ас}}\text{PO}_4(\nu_3)$ и $\delta_{\text{ас}}\text{O-P-O}(\nu_4)$ модам соответственно.

При нагревании до 600 °С видно начало образования кислого дифосфатного иона $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, валентным колебаниям $\nu_{\text{ас}}\text{PO}$ его группы HPO_3 соответствует набор ИК полос (1189 с, 1172 пл., 1042 см^{-1}). Лежащая ниже по частоте полоса при 939 см^{-1} относится к $\nu_{\text{ас}}\text{P-OH}$. Колебаниям мостиковой группы $\nu_s\text{P-O-P}$ соответствует полоса 754 см^{-1} . К деформационному колебанию $\delta_{\text{ас}}\text{O-P-OH}$ концевых групп HPO_3 можно отнести малоинтенсивную ИК полосу при 489 см^{-1} . Проявляющиеся колебания группировок HPO_3 и мостика P-O-P в спектре обсуждаемой фазы близки к таковым в спектре соединения $[\text{Co}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{CH}_3)_3\text{C-NH}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащего ионы $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ [16].

С увеличением температуры до 800–850 °С в ИК спектрах продуктов возрастает интенсивность полос от ZrP_2O_7 (кубич.) при одновременном уменьшении интенсивности линий промежуточного конденсированного пирофосфата (рис. 3).

Конечным продуктом нагревания при 900 °С является ZrP_2O_7 , полученный спектр соответствует приведенному в работе [17].

ЯМР спектроскопия

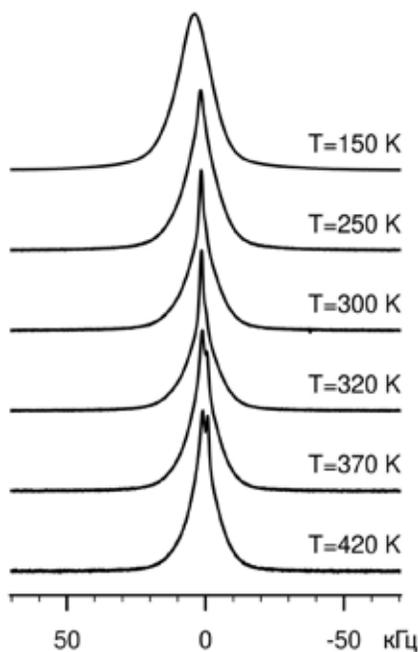


Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrP}$ при различных температурах

Спектр ЯМР ^1H исследованного соединения при 150 К представляет собой слегка асимметричную гауссову кривую с полушириной ~ 15 кГц (рис. 4). Широкое основание спектра может быть приближено компонентой пейковской формы с расщеплением ~ 48 кГц и интенсивностью до 10 %. При температурах выше 220 К наряду с широкой гауссовой компонентой p_1 в спектре можно дополнительно выделить две более узкие компоненты лоренцевой формы p_2 и p_3 (рис. 5, вставка), отвечающие мобильным протонам или протонсодержащим группировкам.

С повышением температуры относительная интенсивность узких компонент возрастает до 10 и 6 %, а ширина уменьшается до 2,6 и 1,9 кГц соответственно, при этом слияния их в один обменный сигнал не происходит. Последнее является достаточно необычным и указывает на наличие двух систем, внутри

каждой из которых отмечается подвижность ионов или молекул, при этом скорость обмена между системами мала. Можно предположить, что, как и для других фосфатов [18–20], для $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrP}$ характерна адсорбция заметного количества воды из атмосферы, а одна из узких компонент отвечает движению сорбированных молекул воды на поверхности частиц образца. Учитывая то, что интенсивность компоненты ρ_2 после прогрева образца до 420 К и охлаждения до комнатной температуры снижается до 4 %, эту компоненту и следует отнести к поверхностным молекулам воды. Присутствие в образце сорбированной воды приводит и к наличию пейковской компоненты в низкотемпературном спектре (см. выше). Вторая узкая компонента соответствует кислым протонам в структуре соединения, находящимся в состоянии диффузии. Ионы аммония в исследованном диапазоне температур согласно полученным данным ЯМР остаются неподвижными.

Изменения второго момента спектра ЯМР ^1H $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrP}$ имеют место во всем исследованном диапазоне температур (рис. 5). Отсутствие выхода температурной зависимости на плато при 150 К указывает на наличие в протонной подсистеме соединения движений с крайне низкой энергией активации. Верхняя граница энергии активации, рассчитанная по формуле Уо–Федина [21], составляет менее 0,24 эВ, что ниже этой величины в протонном проводнике $\alpha\text{-ZrP}$ [22]. Широкий температурный интервал изменения второго момента указывает на протекание нескольких перекрывающихся диффузионных процессов в диапазоне 150–420 К.

Спектр ЯМР ВМУ ^1H $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrP}$ содержит один интенсивный и пару менее интенсивных сигналов при 7,0; 1,2 и 0,8 м.д. соответственно (рис. 6, А). Первый из

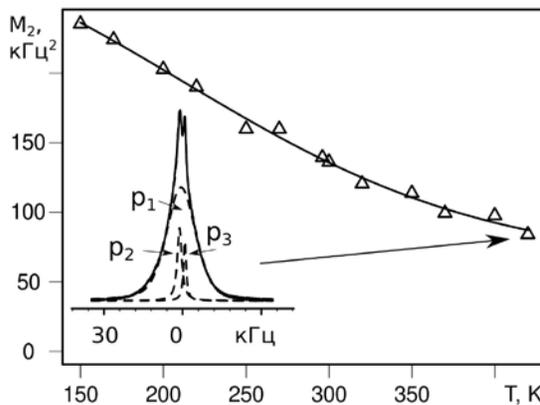


Рис. 5. Температурные изменения второго момента спектра ЯМР ^1H $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrP}$

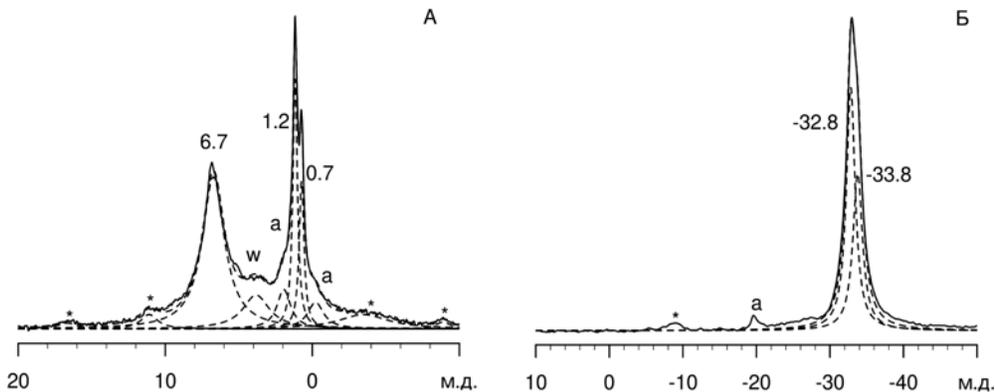


Рис. 6. Спектры ЯМР ВМУ ^1H (А) и ^{31}P (Б) $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrP}$. Звездочками отмечены боковые полосы от вращения образца ($\nu_r = 3$ кГц). *a* – пики, принадлежащие неидентифицированным примесям, *w* – сорбированной воде

сигналов относится к протонам иона аммония. Сигналов со сдвигом 10–16 м.д. [23, 19], отвечающих обычным сдвигам концевых ОН-групп кислых фосфат-ионов в спектре не наблюдается. В то же время движения с низкой энергией активации в протонной подсистеме соединения свидетельствуют о наличии в нем кислых протонов. В этой связи остается отнести γ -NH₄ZrP к малочисленной и малоисследованной группе соединений, в которых вследствие особенностей водородной связи резонанс протонов гидроксильных групп наблюдается в области более сильного магнитного поля (0,3–7,0 м.д.) [23, 24].

Спектр ЯМР ВМУ ³¹P γ -NH₄ZrP (рис. 6, Б) состоит из пары накладывающихся друг на друга сигналов с ХС –32,8 и –33,8 м.д., очевидно, соответствующих двум кристаллографически неэквивалентным позициям атомов фосфора в структуре соединения. Следует отметить, что величина сдвига превосходит ранее наблюдавшиеся сдвиги ЯМР ³¹P для фосфатов циркония [18–20], а разница между сдвигами ионов PO₄ и HPO₄, напротив, слишком мала.

Выводы

Соединение γ -NH₄ZrP относится к семейству кислых фосфатов циркония, обладающих свойствами протонных проводников и ионообменников. Методами ИК и ЯМР спектроскопии изучены особенности водородной связи и диффузионных движений в соединении. Обнаружено наличие двух независимо протекающих диффузионных процессов, характеризующихся низкой энергией активации ($E_a < 0,24$ эВ). С помощью термического анализа установлено, что процесс разложения γ -NH₄ZrP с удалением аммиака ($T = 350$ °С) перекрывается разложением образующегося кислого фосфата Zr с удалением воды ($T = 390$ °С). Выявлено, что конденсация дигидрофосфатных групп в Н-форме происходит ступенчато через образование частично конденсированного продукта слоистого строения и конечного ZrP₂O₇ ($T = 900$ °С). Протекание указанных реакций описывается последовательностью превращений:



СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Xiao H., Liu Sh. Zirconium phosphate (ZrP)-based functional materials: Synthesis, properties and applications // *Materials and Design*. 2018. Vol. 155. P. 19–35. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.05.041.
2. Dembitskiy A.D., Aksyonov D.A., Abakumov A.M., Fedotov S.S. NH₄-based frameworks as a platform for designing electrodes and solid electrolytes for Na-ion batteries: A screening approach // *Solid State Ionics*. 2022. Vol. 374. 115810. DOI: 10.1016/j.ssi.2021. 115810.
3. Clearfield A., Smith G.D.G. The crystallography and structure of α -zirconium bis(monohydrogen orthophosphate) monohydrate // *J. Inorg. Chem.* 1969. Vol. 8, N 3. DOI: 10.1021/ic50073a005.
4. Albertsson J., Oskarsson A., Tellgren R., Thomas J.O. Inorganic ion exchangers. 10. A neutron powder diffraction study of the hydrogen bond geometry in α -Zr(HPO₄)₂·H₂O. A model for the ion exchange // *J. Phys. Chem.* 1977. Vol. 81, N 16. P. 1574–1578. DOI: 10.1021/j100531a011.
5. Poojary D.M., Shepizer B., Clearfield A. X-Ray powder structure and Rietveld refinement of γ -zirconium phosphate, Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995. P. 111–113. DOI: 10.1039/DT9950000111.
6. Alberti G., Torracca E. Crystalline insoluble salts of polybasic metals-II. Synthesis of crystalline zirconium or titanium phosphate by direct precipitation // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968. Vol. 30, N 1. P. 317–318. DOI: 10.1016/0022-1902(68)80096-X.

7. Alberti G., Costantino U., Giulietti R. Preparation of large crystals of α -Zr(HPO₄)₂·H₂O // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1980. Vol. 42. P. 1062–1063. DOI: 10.1016/0022-1902(80)80403-9.
8. Alberti G., Bernasconi M.G., Casciola M. Preparation of γ -Zirconium phosphate microcrystals with high degree of crystallinity and proton conductivity of their hydrogen and ammonium forms // *React. Polym.* 1989. Vol. 11. P. 245–252. DOI: 10.1016/0923-1137(89)90110-3.
9. Poojary D.M., Zhang B., Dong Y., Peng G., Clearfield A. X-ray powder structure of monoammonium-exchanged phase of γ -Zirconium phosphate, Zr(PO₄)(NH₄HPO₄) // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98. P. 13616–13620. DOI: 10.1021/j100102a029.
10. Ginestra A.L., Massucce M.A. Titanium and zirconium acid phosphate dihydrates: thermal behaviour and phase changes of their hydrogen, sodium and strontium forms // *Thermochim. Acta.* 1979. Vol. 32. P. 241–256. DOI: 10.1016/0040-6031(79)85112-6.
11. Costantino U., Ginestra A.L. On the existence of pyrophosphates of tetravalent metals having a layered structure // *Thermoch. Acta.* 1982. Vol. 58. P. 179–189. DOI: 10.1016/0040-6031(82)87080-9.
12. Andersen A.M.K., Norby P. Structural aspects of the dehydration and dehydroxylation of γ -titanium phosphate, γ -Ti(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37. P. 4313–4320. DOI: 10.1021/ic9801894.
13. Печковский В.В., Мельникова Р.Я., Дзюба Е.Д., Баранникова Т.И., Никанович М.В. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. 248 с.
14. Syed K.A., Pang S.F., Zhang Y., Zhang Y.H. Micro-Raman observation on the H₂PO₄-association structures in a supersaturated droplet of potassium dihydrogen phosphate (KH₂PO₄) // *J. Chem. Phys.* 2013. Vol. 138. 024901. DOI: 10.1063/1.4773585.
15. Tarte P., Rulmont A., Merckaert-Ansay C. Vibrational spectrum of nasicon-like, rhombohedral orthophosphates M^{IV}V₂(PO₄)₃ // *Spectrochim. Acta.* 1986. Vol. 42A, N 9. P. 1009–1016. DOI: 10.1016/0584-8539(86)80012-5.
16. Tahiri A.A., Bali B.E., Lachkar M., Wilson C., Bauer D., Haisch Ch. Crystal structure, IR, Raman and UV – Vis studies of [Co(H₂P₂O₇)₂(H₂O)₂][(CH₃)₃C-NH₃]₂·2H₂O // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. Vol. 128. 108541. DOI: 10.1016/j.inoche.2021.108541.
17. Petruska E.A., Muthu D.V.S., Carlson S., Krogh Andersen A.M., Ouyang L., Kruger M.B. High-pressure Raman and infrared spectroscopic studies of ZrP₂O₇ // *Solid State Commun.* 2010. Vol. 150. P. 235–239. DOI: 10.1016/j.ssc.2009.11.022.
18. Слободюк А.Б., Диденко Н.А., Годнева М.М. Исследование строения гидратированных фторофосфатоцирконатов (гафнатов) методом ЯМР // *ЖСХ.* 2015. Т. 56. С. 1111–1117. DOI: 10.26902/JSC_id39803.
19. Слободюк А.Б., Кавун В.Я., Годнева М.М. Особенности строения кислых фторофосфатоцирконатов (гафнатов) по данным ЯМР ¹⁹F, ³¹P, ¹H // *ЖСХ.* 2016. Т. 57, № 2. С. 353–358. DOI: 10.15372/JSC20160214.
20. Слободюк А.Б., Годнева М.М. Строение гидратированных фторофосфатоцирконатов натрия по данным ЯМР // *ЖСХ.* 2019. Т. 60, № 4. С. 600–608. DOI: 10.26902/JSC_id39803.
21. Уо Д., Федин Э.И. О вычислении барьеров заторможенного вращения в твердых телах // *Физика твердого тела.* 1962. Т. 4. С. 2233.
22. Colodrero R.M.P., Olivera-Pastor P., Cabeza A., Bazaga-García M. Properties and applications of metal phosphates and pyrophosphates as proton conductors // *Materials.* 2022. Vol. 15. 1292. DOI: 10.3390/ma15041292.
23. Yesinowski J.P., Eckert H. Hydrogen environments in calcium phosphates: proton MAS NMR at high spinning speeds // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987. Vol. 109, N 21. P. 6274–6282. DOI: 10.1021/ja00255a009.
24. Hunger M. Multinuclear solid-state NMR studies of acidic and non-acidic hydroxyl protons in zeolites // *Solid State Nucl. Magn. Resonance.* 1996. Vol. 6, N 1. P. 1–29. DOI: 10.1016/0926-2040(95)01201-X.

REFERENCES

1. Xiao H., Liu Sh. Zirconium phosphate (ZrP)-based functional materials: Synthesis, properties and applications. *Materials and Design.* 2018;155:19-35. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.05.041.
2. Dembitskiy A.D., Aksonov D.A., Abakumov A.M., Fedotov S.S. NH₄-based frameworks as a platform for designing electrodes and solid electrolytes for Na-ion batteries: A screening approach. *Solid State Ionics.* 2022;374. 115810. DOI: 10.1016/j.ssi.2021.115810.
3. Clearfield A., Smith G.D.G. The crystallography and structure of α -zirconium bis(monohydrogen orthophosphate) monohydrate. *Journal Inorganic Chemistry.* 1969;8(3). DOI: 10.1021/ic50073a005.

4. Albertsson J., Oskarsson A., Tellgren R., Thomas J.O. Inorganic ion exchangers. 10. A neutron powder diffraction study of the hydrogen bond geometry in α -Zr(HPO₄)₂·H₂O. A model for the ion exchange. *Journal of Physical Chemistry*. 1977;81(16):1574-1578. DOI: 10.1021/j100531a011.
5. Poojary D.M., Shepizer B., Clearfield A. X-Ray powder structure and Rietveld refinement of γ -zirconium phosphate, Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1995:111-113. DOI: 10.1039/DT9950000111.
6. Alberti G., Torracca E. Crystalline insoluble salts of polybasic metals-II. Synthesis of crystalline zirconium or titanium phosphate by direct precipitation. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1968;30(1):317-318. DOI: 10.1016/0022-1902(68)80096-X.
7. Alberti G., Costantino U., Giulietti R. Preparation of large crystals of α -Zr(HPO₄)₂·H₂O. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1980;42:1062-1063. DOI: 10.1016/0022-1902(80)80403-9.
8. Alberti G., Bernasconi M.G., Casciola M. Preparation of γ -Zirconium phosphate microcrystals with high degree of crystallinity and proton conductivity of their hydrogen and ammonium forms. *Reactive Polymers*. 1989;11:245-252. DOI: 10.1016/0923-1137(89)90110-3.
9. Poojary D.M., Zhang B., Dong Y., Peng G., Clearfield A. X-ray powder structure of monoammonium-exchanged phase of γ -Zirconium phosphate, Zr(PO₄)(NH₄HPO₄). *Journal of Physical Chemistry*. 1994;98:13616-13620. DOI: 10.1021/j100102a029.
10. Ginestra A.L., Massucce M.A. Titanium and zirconium acid phosphate dihydrates: thermal behaviour and phase changes of their hydrogen, sodium and strontium forms. *Thermochimica Acta*. 1979;32:241-256. DOI: 10.1016/0040-6031(79)85112-6.
11. Costantino U., Ginestra A.L. On the existence of pyrophosphates of tetravalent metals having a layered structure. *Thermochimica Acta*. 1982;58:179-189. DOI: 10.1016/0040-6031(82)87080-9.
12. Andersen A.M.K., Norby P. Structural aspects of the dehydration and dehydroxylation of γ -titanium phosphate, γ -Ti(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O. *Inorganic Chemistry*. 1998;37:4313-4320. DOI: 10.1021/ic9801894.
13. Pechkovskiy V.V., Melnikova R.Ya., Dzuba E.D., Barannikova T.I., Nikanovich M.V. Atlas infrakrasnykh spektrov fosfatov. Ortofosfatyi. M.: Nauka; 1981. 248 s. (In Russ.)
14. Syed K.A., Pang S.F., Zhang Y., Zhang Y.H. Micro-Raman observation on the H₂PO₄-association structures in a supersaturated droplet of potassium dihydrogen phosphate (KH₂PO₄). *Journal of Chemical Physics*. 2013;138. 024901. DOI: 10.1063/1.4773585.
15. Tarte P., Rulmont A., Merckaert-Ansay C. Vibrational spectrum of nasicon-like, rhombohedral orthophosphates M^{IV}M^{IV}(PO₄)₃. *Spectrochimica Acta*. 1986;42A(9):1009-1016. DOI: 10.1016/0584-8539(86)80012-5.
16. Tahiri A.A., Bali B.E., Lachkar M., Wilson C., Bauer D., Haisch Ch. Crystal structure, IR, Raman and UV – Vis studies of [Co(H₂P₂O₇)₂(H₂O)₂][(CH₃)₃C-NH₃]₂·2H₂O. *Inorganic Chemistry Communication*. 2021;128. 08541. DOI: 10.1016/j.inoche.2021.108541.
17. Petruska E.A., Muthu D.V.S., Carlson S., Krogh Andersen A.M., Ouyang L., Kruger M.B. High-pressure Raman and infrared spectroscopic studies of ZrP₂O₇. *Solid State Communications*. 2010;150:235-239. DOI: 10.1016/j.ssc.2009.11.022.
18. Slobodyuk A.B., Didenko N.A., Godneva M.M. An NMR study of the structure of hydrated fluorophosphatozirconates (hafnates). *Journal of Structural Chemistry*. 2015;56(6):1063-1069. DOI: 10.1134/S0022476615060062.
19. Slobodyuk A.B., Kavun V.Y., Godneva M.M. Structural features of acidic fluorophosphatozirconates (hafnates) from the ¹⁹F, ³¹P, ¹H NMR data. *Journal of Structural Chemistry*. 2016;57(2):338-344. DOI: 10.1134/S0022476616020141.
20. Slobodyuk A.B., Godneva M.M. The structure of hydrated sodium fluorophosphatozirconates according to NMR data. *Journal of Structural Chemistry*. 2019;60(4):575-582. DOI: 10.1134/S0022476619040085.
21. Waugh J.S., Fedin E.I. Determination of hindered-rotation barriers in solids. *Soviet Physics, Solid State*. 1963;4:1633-1637.
22. Colodrero R.M.P., Olivera-Pastor P., Cabeza A., Bazaga-García M. Properties and applications of metal phosphates and pyrophosphates as proton conductors. *Materials*. 2022;15. 1292. DOI: 10.3390/ma15041292.
23. Yesinowski J.P., Eckert H. Hydrogen environments in calcium phosphates: proton MAS NMR at high spinning speeds. *Journal of the American Chemical Society*. 1987;109(21):6274-6282. DOI: 10.1021/ja00255a009.
24. Hunger M. Multinuclear solid-state NMR studies of acidic and non-acidic hydroxyl protons in zeolites. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 1996;6(1):1-29. DOI: 10.1016/0926-2040(95)01201-X.