

DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-12-126-125

<sup>1,\*</sup>Мороз Я.А., <sup>1</sup>Лозинский Н.С., <sup>2</sup>Лопанов А.Н., <sup>3</sup>Чебышев К.А., <sup>4</sup>Бурховецкий В.В.<sup>1</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко<sup>2</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова<sup>3</sup>Донецкий национальный университет<sup>4</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

\*E-mail: jaroslavchem@mail.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ВОЛЬФРАМОФОСФАТОВ ЦЕЗИЯ

**Аннотация.** В статье рассмотрены синтез, исследование термического разложения и идентификация продуктов термолиза вольфрамфосфатов цезия, перспективных соединений в области материаловедения, катализа и других областей науки и техники.

Из водных растворов синтезированы соединения со структурой анионов Кеггина:  $Cs_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$ ;  $Cs_5Na_2[PW_{11}O_{39}(H_2O)] \cdot 5H_2O$  и  $Cs_5[PW_{11}O_{39}Ni_{0,5}Cu_{0,5}(H_2O)] \cdot 4H_2O$ . Исследованы процессы их термического разложения и установлены некоторые закономерности их термолиза. Идентифицированы продукты термолиза:  $Cs_3PW_{12}O_{40}$ , фазы со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы состава  $Cs_{10/13}Na_{4/13}P_{2/13}W_{22/13}O_6$  и  $Cs_{10/13}P_{2/13}Ni_{1/13}Cu_{1/13}W_{22/13}O_6$ . Определены параметры решетки фаз со структурой пирохлора. Показано, что ионы фосфора, никеля и меди входят в структуру пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы. Фазы, аналогичные этому химическому составу, ранее не были известны в литературе. Исследованные вольфрамфосфаты и продукты их термолиза являются перспективными соединениями для получения гетерогенных катализаторов реакций окисления органических соединений и селективных сорбентов.

Результаты исследований могут быть полезны для прогнозирования термических свойств и фазового состава продуктов термолиза аналогичных полиоксометаллатов с целью получения новых соединений со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы, а также композиционных материалов на их основе.

**Ключевые слова:** термический анализ, полиоксовольфраматы, продукты термолиза, пирохлор, гексагональная вольфрамовая бронза.

**Введение.** Полиоксовольфраматы, оксидные соединения вольфрама и композиционные материалы на их основе привлекают внимание исследователей в области материаловедения, катализа, энергетики, медицины и других областей науки и технологий, поскольку кислотные, окислительно-восстановительные, оптические, магнитные, фармакологические и другие свойства этих соединений можно целенаправленно изменять и контролировать на молекулярном уровне [1–10]. Цезиевые соли полиоксометаллатов и продукты их термолиза обладают сорбционными свойствами благодаря большой площади поверхности и развитой пористости. Так, соединения на основе солей цезия ( $Cs_{0,3}WO_{3,15} / Cs_3PW_{12}O_{40}$ ), которые были синтезированы методом термического разложения гексагонального вольфрамата цезия ( $Cs_{0,3}WO_{3,15}$ ), обработанного фосфорной кислотой, были испытаны в качестве адсорбентов для удаления из воды молекул органических красителей. Результаты показали, что композит ( $Cs_{0,3}WO_{3,15} / Cs_3PW_{12}O_{40}$ ) имеет более высокую адсорбционную способность по отношению к катионным красителям по сравнению с индивидуальными  $Cs_{0,3}WO_{3,15}$  и  $Cs_3PW_{12}O_{40}$  и может многократно использоваться повторно [6].

В работе [7] из водных растворов  $H_3PW_{12}O_{40}$  и  $Cs_2CO_3$  был получен твердый кислотный катализатор  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ , а также дана комплексная интерпретация микроструктуры и механизма его формирования. Прокаливание свежеприготовленных осадков  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$  приводит к миграции  $H^+$  и  $Cs^+$  в твердом теле с образованием почти гомогенного твердого раствора, в котором протоны распределяются случайным образом по всему образцу. Пропитка  $Cs_3PW_{12}O_{40}$  водным раствором  $H_3PW_{12}O_{40}$  также дает гомогенную соль после прокаливания. Высокая каталитическая активность  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$  в гетерогенных реакциях в основном обусловлена прочностью и количеством сильных кислотных центров, а также мезопористой структурой, обеспечивающей быструю диффузию молекул [7].

В то же время данные по термолизу и продуктам разложения других вольфрамфосфатов цезия в литературе весьма ограничены.

В данной статье представлены результаты по синтезу, исследованию термического разложения и идентификации продуктов термолиза вольфрамфосфатов цезия.

**Материалы и методы.** Вольфрамфосфаты цезия синтезировали по методикам, описанным в работах [2, 11]. Химический состав соединений

установлен методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием IRIS Intrepid II XSP Duo (Thermo Electron Corporation, США), погрешность метода составляет 5%, а также термогравиметрическим анализом при определении водорода в виде воды (погрешность метода 0,04%).

Морфологию поверхности изучали методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа с использованием JSM 6490 LV (JEOL) и энергодисперсионного рентгеновского (EDX) спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments). Визуализация образцов, нанесенных на проводящую графитовую ленту, проводилась в режиме обратно рассеянных электронов для элементного анализа (погрешность метода 5%). Тонкую структуру продуктов термолитиза вольфрамофосфатов цезия изучали на электронном микроскопе JEM-200A фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 200 кВ.

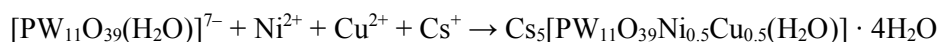
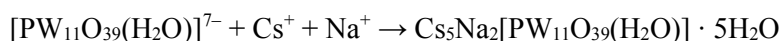
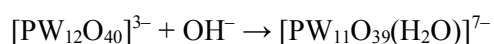
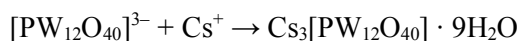
Идентификацию гетерополиоксометаллатов и продуктов их термолитиза проводили с помощью ИК-спектров и рентгенофазового анализа. ИК-

спектры записаны в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> на спектрометре Vertex 70 «Bruker Optik GmbH». Навеска образцов смешивалась с монокристаллическим КВг и спрессовывалась в тонкий диск.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (Cu K $\alpha$ -излучение) в диапазоне 10° ≤ 2θ ≤ 60° со скоростью 1 градус в минуту. Параметры элементарной ячейки были рассчитаны с использованием FULLPROF.2k (версия 5.30) с графическим интерфейсом WinPLOTR методом полного профиля Le Bail.

Термогравитограммы образцов записаны на синхронном термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter в режиме дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости нагрева 10 °С / мин в атмосфере аргона; масса навески 15–20 мг.

**Основная часть.** Соединения Cs<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] · 9H<sub>2</sub>O, Cs<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 5H<sub>2</sub>O и Cs<sub>5</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Ni<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 4H<sub>2</sub>O синтезированы из водных растворов при комнатной температуре по следующим схемам:



12-вольфрамофосфат цезия выпадал из реакционной смеси в виде плотного, плохо растворимого белого осадка. В отличие от него, 11-воль-

фрамофосфаты цезия растворимы в воде, и их хорошо ограненные кристаллы образовывались из раствора через 24 часа. В таблице 1 представлен химический состав этих соединений.

Таблица 1

**Химический состав синтезированных вольфрамофосфатов цезия, мас. %**

Cs <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] · 9H <sub>2</sub> O			Cs <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> (H <sub>2</sub> O)] · 5H <sub>2</sub> O			Cs <sub>5</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> Ni <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,5</sub> (H <sub>2</sub> O)] · 4H <sub>2</sub> O		
элемент	рассчитано	найдено	элемент	рассчитано	найдено	элемент	рассчитано	найдено
Cs	11,60	11,55	Cs	19,01	19,00	Cs	19,02	19,00
P	0,90	0,90	P	0,89	0,90	P	0,89	0,90
W	64,17	64,20	W	57,85	57,90	W	57,90	57,85
H	0,53	0,54	H	0,35	0,35	H	0,29	0,30
			Na	1,31	1,30	Ni	0,84	0,85
						Cu	0,91	0,90

ИК-спектры синтезированных соединений в области валентных колебаний металл-кислородного каркаса имеют форму, аналогичную известным соединениям со структурой аниона Кеггина (рис. 1, спектры 1 и 2), например, приведенным в работе [12]. Это позволяет отнести полученные соединения к 12-вольфрамофосфату цезия и 11-вольфрамофосфатам цезия.

Результаты термического анализа указывают на то, что синтезированные вольфрамофосфаты цезия термически нестабильны и при нагревании происходит их дегидратация (рис. 2). Экзотермический эффект при 650 °С обусловлен кристаллизацией продуктов термолитиза вольфрамофосфатометаллата цезия.

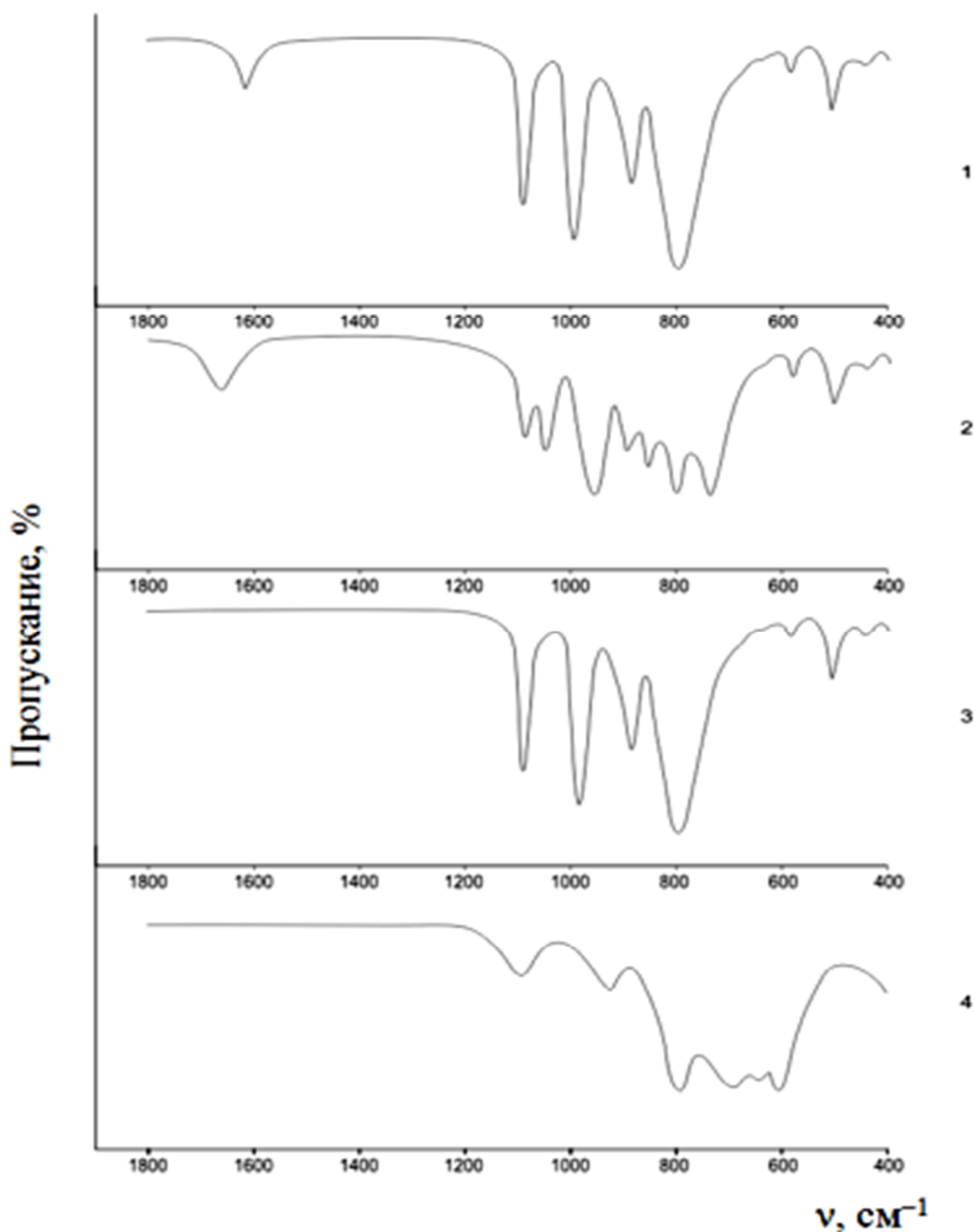


Рис. 1. ИК-спектры вольфрамфосфатов цезия: 1 –  $\text{Cs}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; 2 –  $\text{Cs}_5\text{Na}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 3 –  $\text{Cs}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$   $t = 900\text{ }^\circ\text{C}$ ; 4 –  $\text{Cs}_5\text{Na}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$   $t = 900\text{ }^\circ\text{C}$

На рентгенограмме 12-вольфрамфосфата цезия, прокаленного при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , присутствуют рефлексы одной фазы  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  [13] (рис. 3). ИК-спектр этого соединения в области валентных колебаний металл-кислородного каркаса  $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , идентичен ИК-спектру исходного вольфрамфосфата цезия (рис. 1). Исходная структура аниона Кеггина этого соединения сохраняется после прокаливания при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

На рентгенограмме 11-вольфрамфосфата цезия  $\text{Cs}_5\text{Na}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , прокаленного при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,

присутствуют рефлексы фазы со структурой пирохлора [14, 15] и  $\text{Cs}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  (в качестве примеси). Параметр элементарной ячейки фазы со структурой пирохлора равен  $10,39\text{ \AA}$ . После прокаливания при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  были обнаружены рефлексы фаз пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы (ГВБ) [16, 17] (рис. 3). Микрофотографии продуктов термолитиза 11-вольфрамфосфатов цезия, прокаленных при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, показывают их слоистую структуру (рис. 4).

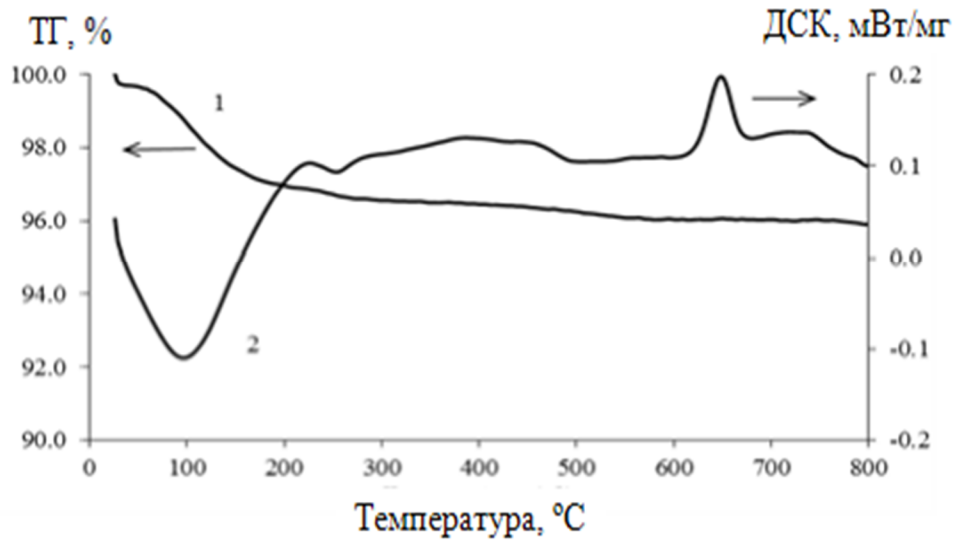


Рис. 2. Термогравитогамма вольфрамфосфатометаллата цезия состава  $\text{Cs}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 1 – ТГ; 2 – ДСК

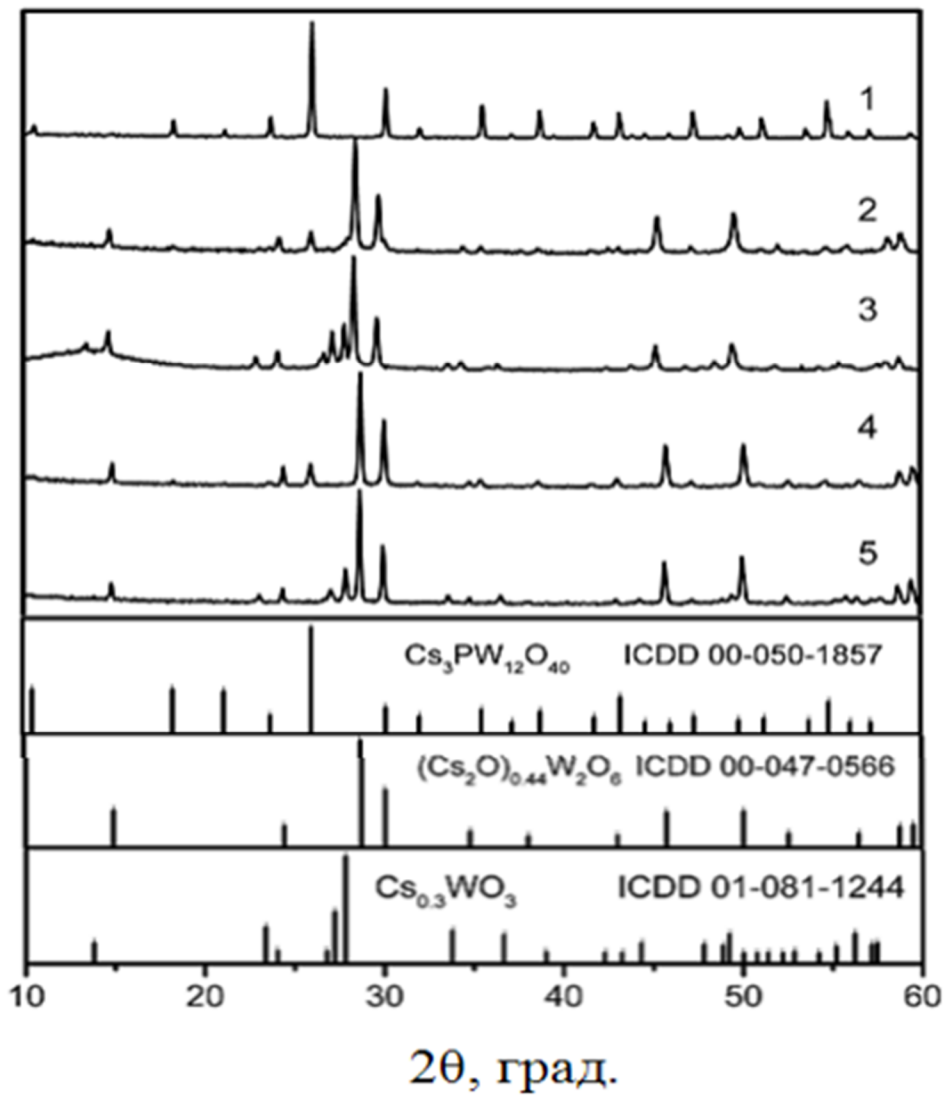


Рис. 3. Рентгенограммы вольфрамфосфатов цезия, прокаленных при различной температуре:  
 1 –  $\text{Cs}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$   $t = 900\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 –  $\text{Cs}_5\text{Na}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$   $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$ ;  
 3 –  $\text{Cs}_5\text{Na}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$   $t = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ; 4 –  $\text{Cs}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}]$   $t = 700\text{ }^\circ\text{C}$ ;  
 5 –  $\text{Cs}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}]$   $t = 850\text{ }^\circ\text{C}$

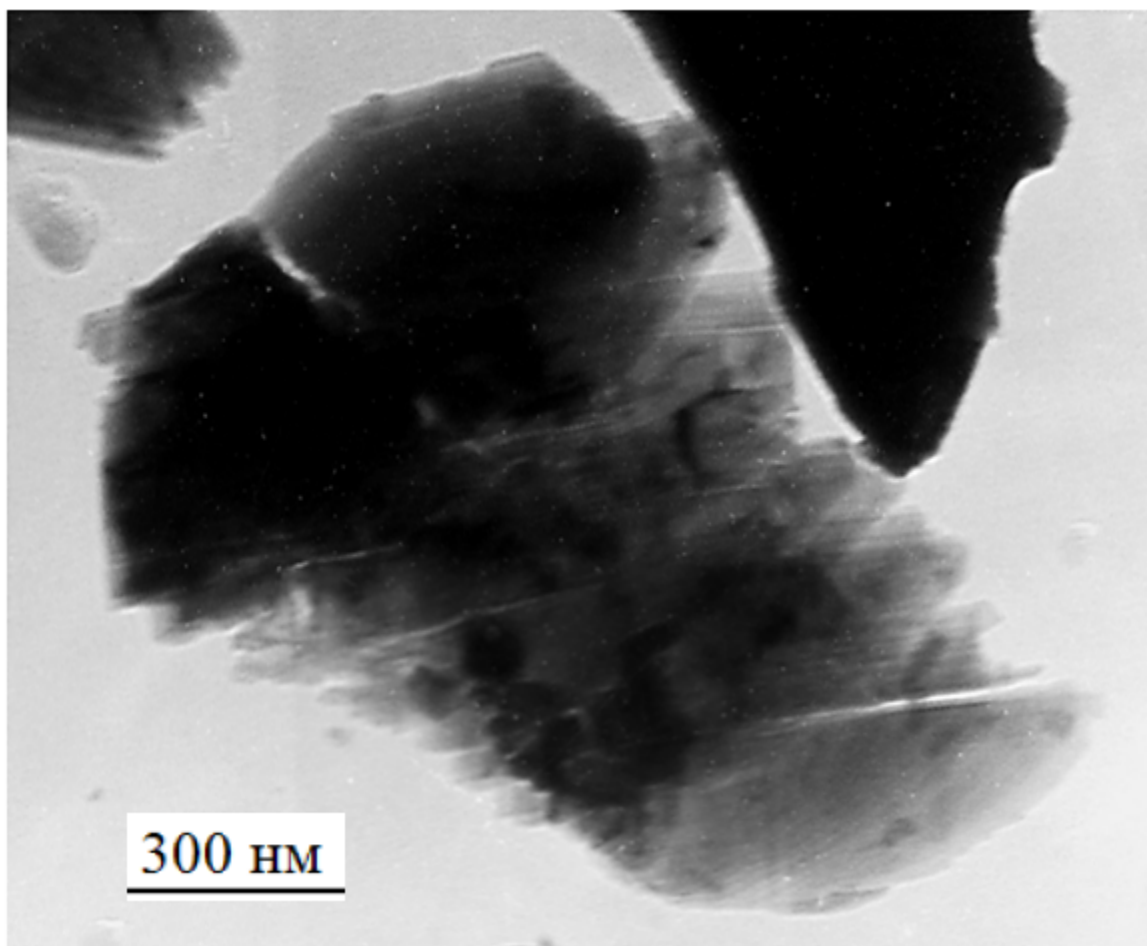


Рис. 4. Слоистая структура частиц продукта термолитиза 11-вольфрамфосфата цезия состава  $\text{Cs}_5\text{Na}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , прокаленного при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ; просвечивающая электронная микроскопия,  $\times 30000$

Оксидные соединения вольфрама (VI) с кубической гранцентрированной структурой типа пирохлора с общей формулой  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$  или  $\text{Kt}_n\text{M}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ , представляя собой нестехиометрические соединения переменного состава, где  $\text{Kt} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cr}$  и другие элементы. Индекс «n» равен 3 для элементов M со степенью окисления +3, и n равен 4, когда степень окисления +2. Эти соединения можно рассматривать как результат замены части атомов вольфрама (VI) в формуле  $\text{WO}_3$  на элемент M и три или четыре атома щелочного металла, компенсирующие заряд вольфрама (VI) [18–20].

Известны оксидные соединения вольфрама (VI) с 3d и другими элементами со структурой гексагональной вольфрамовой бронзы, например, фазы переменного состава:  $\text{Kt}_n\text{M}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $\text{Kt} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4^+$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cr}$  [18, 19]. Удвоение их простейшей формулы приводит к получению формул дефектных пирохлоров  $\text{Kt}_n\text{M}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_6$ . Таким образом, эти два типа соединений имеют аналогичный химический состав и по данным, приведенным в работе [19],

при прокаливании происходит полиморфный переход кубической в гексагональную структуру и наоборот.

В данном случае элементом M является фосфор (V), а продукты термолитиза 11-вольфрамфосфата  $\text{Cs}_5\text{Na}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , прокаленного при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , могут быть представлены формулой  $\text{Cs}_{5/13}\text{Na}_{2/13}\text{P}_{1/13}\text{W}_{11/13}\text{O}_3$  или  $\text{Cs}_{10/13}\text{Na}_{4/13}\text{P}_{2/13}\text{W}_{22/13}\text{O}_6$ . Они удовлетворяют общей формуле  $\text{Kt}_n\text{P}_x\text{W}_{2-2x}\text{O}_6$ .

Термическое поведение вольфрамфосфатометаллатов  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$  со структурой аниона Кеггина и лакунарной соли вольфрамфосфата цезия  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]^{7-}$  аналогично. После прокаливании 11-вольфрамфосфата цезия состава  $\text{Cs}_5[\text{PW}_{11}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{39}]$  при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  на рентгенограмме преобладают рефлексы фазы типа пирохлора. Остальные рефлексы относятся к примесной фазе  $\text{Cs}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ . Параметр элементарной ячейки фазы типа пирохлора равен  $10,29\text{ \AA}$ . Фазы типа пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы идентифицируются в прокаленном при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  образце.

Микрофотографии продукта термолитиза 11-вольфрамфосфата цезия состава

$Cs_5[PW_{11}Ni_{0,5}Cu_{0,5}O_{39}]$ , прокаленного при 700 °С, свидетельствуют о равномерном распределении элементов Cs, P, Ni, Cu, W, O на поверхности порошка

в характеристическом рентгеновском излучении ( $CsL\alpha_1$ ,  $PK\alpha_1$ ,  $NiK\alpha_1$ ,  $CuK\alpha_1$ ,  $WM\alpha_1$ ,  $OK\alpha_1$ ) и отсутствии участков с различной морфологией поверхности (рис. 5).

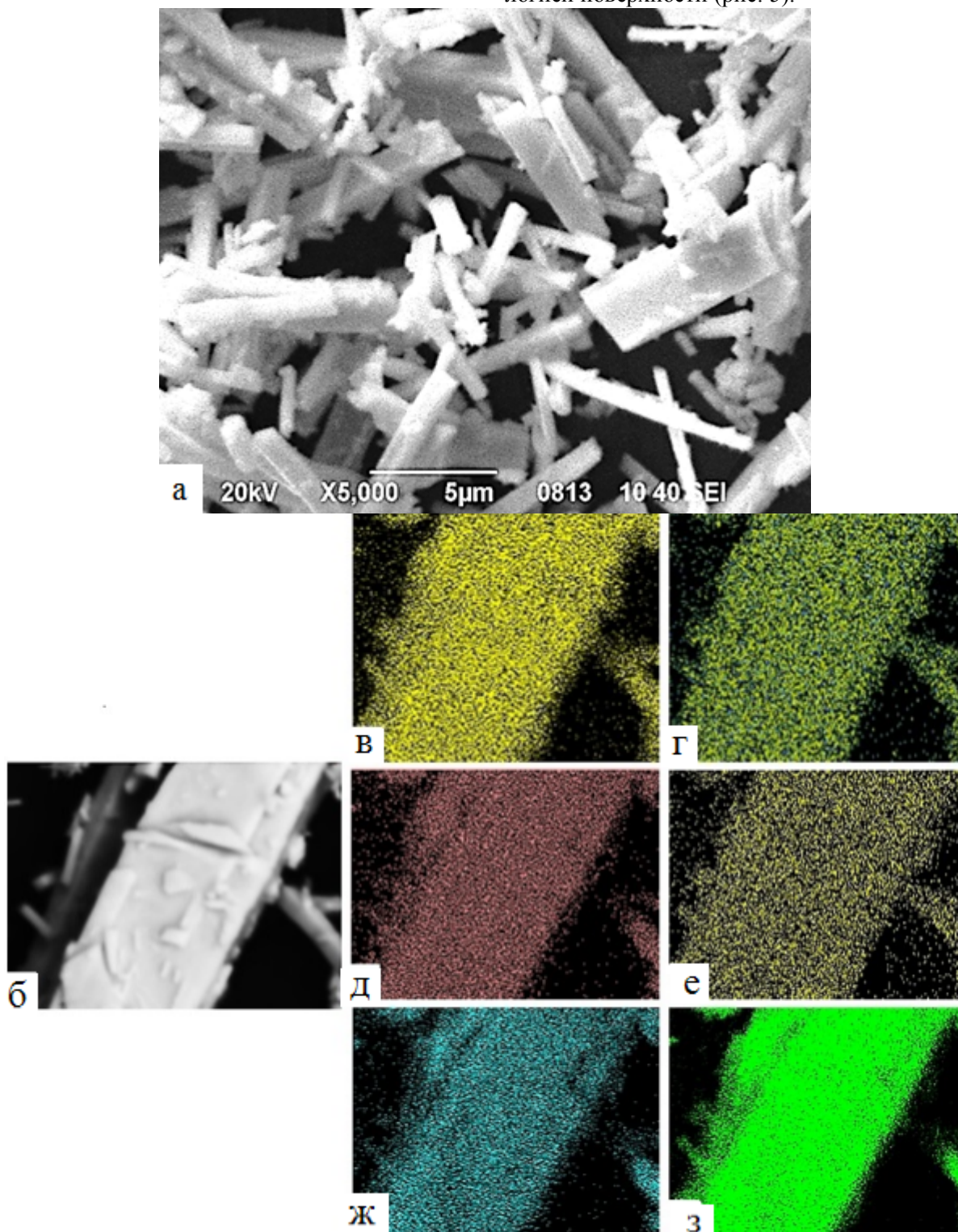
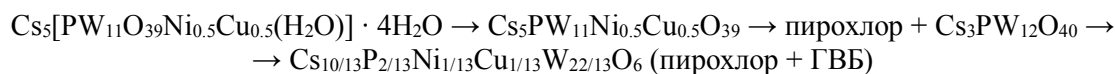
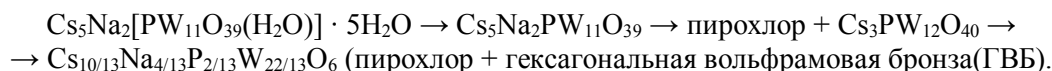
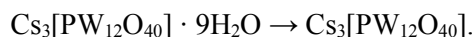


Рис. 5. Морфология частиц продукта термолиты 11-вольфрамфосфата цезия состава  $Cs_5[PW_{11}Ni_{0,5}Cu_{0,5}O_{39}]$ , прокаленного при 700 °С; сканирующая электронная микроскопия. Контраст во вторичных электронах (а), обратно рассеянных электронах (б); в характеристическом рентгеновском излучении:  $CsL\alpha_1$  (в),  $NiK\alpha_1$  (г),  $PK\alpha_1$  (д),  $CuK\alpha_1$  (е),  $OK\alpha_1$  (ж),  $WM\alpha_1$  (з)

Результаты исследований подтверждают, что ионы фосфора, никеля и меди входят в структуру пирохлора и гексагональной вольфрамовой

бронзы, обе фазы подобны и имеют состав  $Cs_{10/13}P_{2/13}Ni_{1/13}Cu_{1/13}W_{22/13}O_6$ . Фазы, аналогичные

данному химическому составу, ранее не были известны в литературе.



Представленные схемы термолита цезиевых солей вольфрамофосфатов со структурой аниона Кеггина, вероятно, носят более общий характер и применимы для прогноза структуры и продуктов термолита вольфрамофосфатов и вольфрамофосфатометаллатов других структурных типов гетерополиоксометаллат-анионов, например, Дюсона ( $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ ,  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{5-}$ ,  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Z}]^{m-}$  и т. д.).

В работах [4–9] представлены результаты исследований сорбционных и каталитических свойств вольфрамометаллатов, вольфрамофосфатов и продуктов их термолита, в которых показана высокая селективность катализаторов на их основе, обусловленная особенностями строения полиоксоанионов и структур соединений типа пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы. Результаты этих исследований позволяют предположить наличие аналогичных свойств у синтезированных соединений и продуктов их термолита, представленных в данной статье.

### Выводы

1. Синтезированы соединения  $\text{Cs}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cs}_5\text{Na}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  со структурой анионов типа Кеггина.

2. Исследованы процессы их термического разложения и установлены некоторые закономерности их термолита.

3. Идентифицированы продукты термолита:  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , фазы со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы состава  $\text{Cs}_{10/13}\text{Na}_{4/13}\text{P}_{2/13}\text{W}_{22/13}\text{O}_6$  и  $\text{Cs}_{10/13}\text{P}_{2/13}\text{Ni}_{1/13}\text{Cu}_{1/13}\text{W}_{22/13}\text{O}_6$ . Определены параметры решетки фаз со структурой пирохлора. Аналогичные этому химическому составу фазы ранее не были известны в литературе.

4. Исследованные вольфрамофосфаты и продукты их термолита являются перспективными соединениями для получения гетерогенных катализаторов реакций окисления органических соединений и селективных сорбентов.

5. Результаты исследований могут быть полезны для прогнозирования термических свойств и фазового состава продуктов термолита полиоксометаллатов других структурных типов гетеро-

Процессы термолита вольфрамофосфатов можно представить следующими схемами:

полианионов с целью получения новых соединений со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы, а также композиционных материалов на их основе.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Roy S., Crans D.C., Parac-Vogt T.N., eds. Polyoxometalates in Catalysis, Biology, Energy and Materials Science. Lausanne: Frontiers Media SA. 2019. 224 p. DOI: 10.3389/978-2-88963-233-6.
2. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Berlin: Springer-Verlag. 1983. 180 p.
3. Pope M.T. A. Muller A., eds. Polyoxometalates: from platonic solids to anti-retroviral activity. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 1994. 412 p.
4. Чередниченко Л.А., Мороз Я.А. Каталитические свойства гетерополивольфрамоатов с 3d-элементами и продуктов их термолита // Кинетика и катализ. 2018. Т.59, №5. С. 560–565. DOI: 10.1134/S0453881118050039.
5. Мороз Я.А., Савоськин М.В. Исследование каталитических свойств продуктов термолита вольфрамометаллатов в реакциях окисления // Журн. Вестник ДонНУ. Серия А: Естественные науки. 2020. № 1. С. 72–77.
6. Tahmasebi N., Zadehdabagh Z. Simple synthesis and characterization of  $\text{Cs}_{0.3}\text{WO}_{3.15}/\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  composite for fast adsorption of cationic dyes from water // Journal of the Australian Ceramic Society. 2020. Vol. 56. С. 49–57. DOI: 10.1007/s41779-019-00412-9.
7. Okuhara T., Watanabe H., Nishimura T., Inumaru K., Misono M. Microstructure of Cesium Hydrogen Salts of 12-Tungstophosphoric Acid Relevant to Novel Acid Catalysis // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 2230–2238. DOI:10.1021/CM9907561.
8. Camarillo-Cisneros J., Arzola-Álvarez C., Cabral-Lares R.M., Arzate-Quintana C., Arzola-Rubio A. Optical properties of  $\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  semiconductor oxides synthesized by hydrothermal and microwave techniques // Inorganic Chemistry Communications. 2020. Vol. 119. Art. 107984. 9 p. DOI: 10.3390/polym11111740.
9. Allmen K., Moré R., Müller R., Soriano-López J., Linden A., Patzke G.R. Nickel-Containing Keggin-Type Polyoxometalates as Hydrogen Evolution Catalysts: Photochemical Structure–Activity

Relationships // Chem. Plus. Chem. 2015. Vol. 80. P. 1389 – 1398. DOI: 10.1002/cplu.201500074.

10. Jeon B., Kim T., Lee D., Shin T.J., Oh K.W., Park J. Photothermal Polymer Nanocomposites of Tungsten Bronze Nanorods with Enhanced Tensile Elongation at Low Filler Contents // Polymers. 2019. Vol. 11, No. 11. Art. 1740. 16 p. DOI: 10.3390/polym11111740.

11. Мороз Я.А. Закономерности синтеза гетерополисоединений с 3d-элементами // Журн. Вестник ДонНУ. Серия А: Естественные науки. 2017. № 1. С. 92–110.

12. Kato C.N., Ukai N., Miyamae D., Arata S., Kashiwagi T., Nagami M., Mori T., Kataoka Y., Kitagawa Y., Uno H. Syntheses and X-Ray Crystal Structures of Magnesium- Substituted Polyoxometalates. Advanced Topics in Crystallization. Mastai Y., editor. BoD – Books on Demand, 2015. 372 p. DOI: 10.5772/59598.

13. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. Newtown Square. PA. 2005 (ICDD PDF № 00-050-1857).

14. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. Newtown Square. PA. 2005 (ICDD PDF № 00-047-0566).

15. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. Newtown Square. PA. 2005 (ICDD PDF № 00-033-1029).

16. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. Newtown Square. PA. 2005 (ICDD PDF № 01-081-1244).

17. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. Newtown Square. PA. 2005 (ICDD PDF № 01-081-1245).

18. Мороз Я.А., Чередниченко Л.А. О некоторых закономерностях термолитиза гетерополиоксометаллатов с 3d-элементами // Вестник ДонНУ. Серия А: Естественные науки. 2018. № 1. С. 95–103.

19. Клевцов П.В., Синайко В.А. О двойных вольфраматах калия, рубидия и цезия с трехвалентными металлами Al, Ge, Cr и Fe // Журн. неорганической химии. 1975. Т. 20, №8. С. 2104–2107.

20. Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А., Захарьевич Д.А. Состав и структура фаз, образующихся при термолитизе твердых растворов замещения  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$  // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22, №1. С. 75–83. DOI:10.17308/kcmf.2020.22/2507.

#### Информация об авторах

**Мороз Ярослав Анатольевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: jaroslavchem@mail.ru. Институт физико-органической химии и углекимиим им. Л.М. Литвиненко. Украина, 83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, д. 70.

**Лозинский Николай Степанович**, кандидат технических наук, научный сотрудник. E-mail: lozinsky58@mail.ru. Институт физико-органической химии и углекимиим им. Л.М. Литвиненко. Украина, 83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, д. 70.

**Лопанов Александр Николаевич**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности. E-mail: alopandov@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Чебышев Константин Александрович**, научный сотрудник кафедры неорганической химии. E-mail: chebyshev.konst@mail.ru. Донецкий национальный университет. Украина. 83050, Донецк, ул. Университетская, д. 24.

**Бурховецкий Валерий Викторович**, научный сотрудник отдела физики и диагностики перспективных материалов. E-mail: val-bur@ukr.net. Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина. Украина, 83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, д. 72.

Поступила 14.12.2020 г.

© Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н., Чебышев К.А., Бурховецкий В.В. 2020



<sup>1,\*</sup>Moroz Y.A., <sup>1</sup>Lozynskyy M.S., <sup>2</sup>Lopanov A.N., <sup>3</sup>Chebyshev K.A., <sup>4</sup>Burkhovetsky V.V.

<sup>1</sup>L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry

<sup>2</sup>Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

<sup>3</sup>Donetsk National University

<sup>4</sup>Donetsk Institute for Physics and Engineering after A.A. Galkin

\*E-mail: jaroslavchem@mail.ru

## THE RESEARCH OF THE THERMOLYSIS PRODUCTS OF CESIUM TUNGSTOPHOSPHATES

**Abstract.** The article deals with the synthesis, study of thermal decomposition and identification of the thermolysis products of cesium tungstophosphates that are promising compounds in the field of materials science, catalysis and other fields of science and technology.

Compounds with the Keggin anion structure are synthesized from aqueous solutions:  $Cs_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$ ;  $Cs_5Na_2[PW_{11}O_{39}(H_2O)] \cdot 5H_2O$  and  $Cs_5[PW_{11}O_{39}Ni_{0.5}Cu_{0.5}(H_2O)] \cdot 4H_2O$ . The processes of their thermal decomposition are investigated and some regularities of their thermolysis are established. Thermolysis products are identified:  $Cs_3PW_{12}O_{40}$ , phases with the structure of pyrochlore and hexagonal tungsten bronze of the composition  $Cs_{10/13}Na_{4/13}P_{2/13}W_{22/13}O_6$  and  $Cs_{10/13}P_{2/13}Ni_{1/13}Cu_{1/13}W_{22/13}O_6$ . The unit cell parameters of the phase with the pyrochlore structure are determined. Research results confirm that phosphorus, nickel and copper ions are included in the structure of pyrochlore and hexagonal tungsten bronze. Phases similar to this chemical composition are not previously known in the literature. The studied tungstophosphates and their thermolysis products are promising compounds for obtaining heterogeneous catalysts for the oxidation of organic compounds and selective sorbents. The research results can be useful for predicting the thermal properties and phase composition of thermolysis products of similar polyoxometallates in order to obtain new compounds with the structure of pyrochlore and hexagonal tungsten bronze, as well as composite materials based on them.

**Keywords:** thermal analysis, polyoxotungstates, thermolysis products, composition, pyrochlore, hexagonal tungsten bronze.

### REFERENCES

- Roy S., Crans D.C., Parac-Vogt T.N., eds. Polyoxometalates in Catalysis, Biology, Energy and Materials Science. Lausanne: Frontiers Media SA. 2019. 224 p. DOI: 10.3389/978-2-88963-233-6.
- Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Berlin: Springer-Verlag. 1983. 180 p.
- Pope M.T., Muller A., eds. Polyoxometalates: from platonic solids to anti-retroviral activity. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 1994. 412 p.
- Cherednichenko L.A., Moroz Y.A. Catalytic properties of heteropolytungstates with 3d-elements and their thermolysis products [Kataliticheskie svojstva geteropolivol'framotov s 3d-jelementami i produktov ih termoliza]. Kinetics and Catalysis. 2018. Vol. 59. No. 5. Pp 560–565. DOI:10.1134/S0453881118050039. (rus)
- Moroz Y.A., Savos'kin M.V. Investigation of the catalytic properties of the thermolysis products of tungstenmetalates in oxidation reactions [Issledovanie kataliticheskikh svojstv produktov termoliza vol'framometallatov v reakcijah okislenija]. Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences. 2020. No. 1. Pp. 72–77. (rus)
- Tahmasebi N., Zadehdabagh Z. Simple synthesis and characterization of  $Cs_{0.3}WO_{3.15}/Cs_3PW_{12}O_{40}$  composite for fast adsorption of cationic dyes from water. Journal of the Australian Ceramic Society. 2020. Vol. 56. Pp. 49–57. DOI: 10.1007/s41779-019-00412-9.
- Okuhara T., Watanabe H., Nishimura T., Inumaru K., Misono M. Microstructure of Cesium Hydrogen Salts of 12-Tungstophosphoric Acid Relevant to Novel Acid Catalysis. Chem. Mater. 2000. Vol. 12. Pp. 2230–2238. DOI:10.1021/CM9907561.
- Camarillo-Cisneros J., Arzola-Álvarez C., Cabral-Lares R.M., Arzate-Quintana C., Arzola-Rubio A. Optical properties of  $W_{1-x}Mo_xO_3 \cdot 0.33H_2O$  semiconductor oxides synthesized by hydrothermal and microwave techniques. Inorganic Chemistry Communications. 2020. Vol. 119. Art. 107984. 9 p. DOI: 10.3390/polym11111740.
- Allmen K., Moré R., Müller R., Soriano-López J., Linden A., Patzke G.R. Nickel-Containing Keggin-Type Polyoxometalates as Hydrogen Evolution Catalysts: Photochemical Structure–Activity Relationships. Chem. Plus. Chem. 2015. Vol. 80. Pp. 1389 – 1398. DOI: 10.1002/cplu.201500074.
- Jeon B., Kim T., Lee D., Shin T.J., Oh K.W., Park J. Photothermal Polymer Nanocomposites of Tungsten Bronze Nanorods with Enhanced Tensile Elongation at Low Filler Contents. Polymers. 2019. Vol. 11, No. 11. Art. 1740. 16 p. DOI: 10.3390/polym11111740.
- Moroz Y.A. Regularities of the synthesis of heteropolycompounds with 3d-elements [Za-

konomernosti sinteza geteropolisoedinenij s 3d-jelementami]. Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences. 2017. No. 1. Pp. 92–110. (rus)

12. Kato C.N., Ukai N., Miyamae D., Arata S., Kashiwagi T., Nagami M., Mori T., Kataoka Y., Kitagawa Y., Uno H. Syntheses and X-Ray Crystal Structures of Magnesium- Substituted Polyoxometalates. Advanced Topics in Crystallization. Mastai Y., editor. BoD – Books on Demand, 2015. 372 p. DOI:10.5772/59598.

13. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. Newtown Square. PA. 2005 (ICDD PDF No. 00-050-1857).

14. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. Newtown Square. PA. 2005 (ICDD PDF No. 00-047-0566).

15. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. Newtown Square. PA. 2005 (ICDD PDF No. 00-033-1029).

16. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. Newtown Square. PA. 2005 (ICDD PDF No. 01-081-1244).

17. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. Newtown Square. PA. 2005 (ICDD PDF No. 01-081-1245).

18. Moroz Y.A., Cherednichenko L.A. Some regularities of the thermal decomposition of heteropolyoxometalates with 3d-elements [O nekotoryh zakonomernostjah termoliza geteropolioksometallatov 3d-jelementami]. Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences. 2018. No. 1. Pp. 95–103. (rus)

19. Klevcov P.V., Sinajko V.A. On double tungstates of potassium, rubidium and cesium with trivalent metals Al, Ge, Cr and Fe [O dvojnnyh vol'framatah kaliya, rubidija i cezija s trehvalentnymi metallami Al, Ge, Cr i Fe]. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1975. Vol. 20. No. 8. Pp. 2104–2107. (rus)

20. Kovalenko L.Ju., Burmistrov V.A., Zahar'evich D.A. The composition and structure of phases, formed in the thermolysis of substitutional solid solutions  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$  [Sostav i struktura faz, obrazujushhijhsja pri termolize tverdyh rastvorov zameshhenija  $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ ]. Condensed Matter and Interphases. 2020. Vol. 22, No. 1. Pp. 75–83. DOI:10.17308/kcmf.2020.22/2507. (rus)

#### Information about the authors

**Moroz, Yaroslav A.** PhD. E-mail: jaroslavchem@mail.ru. L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Ukraine, 83114, Donetsk, R. Luxemburg st., 70.

**Lozynskyy, Mykola S.** PhD. E-mail: lozynsky58@mail.ru. L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Ukraine, 83114, Donetsk, R. Luxemburg st., 70.

**Loponov, Alexandr N.** DSc, Professor Department of life safety. E-mail: alopanov@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Chebyshev, Konstantin A.** Research worker. E-mail: chebyshev.konst@mail.ru. Donetsk National University, Ukraine, 83001, Donetsk, Univercitskay st. 24.

**Burkhovetsky, Valery V.** Research worker. E-mail: val-bur@ukr.net. Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, Ukraine, 83114, Donetsk, R. Luxemburg st., 72.

---

Received 14.12.2020

#### Для цитирования:

Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н., Чебышев К.А., Бурховецкий В.В. Исследование продуктов термолиты вольфрамфосфатов цезия // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020. № 12. С. 126–135. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-12-126-135

#### For citation:

Moroz Y.A., Lozynskyy M.S., Loponov A.N. Chebyshev K.A., Burkhovetsky V.V. The research of the thermolysis products of cesium tungstophosphates. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2020. No. 12. Pp. 126–135. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-12-126-135