

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕХАНОКОМПОЗИТОВ « $\text{Na}_2\text{HPO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – ПРИРОДНЫЙ ЦЕОЛИТ» В ПРОЦЕССЕ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Лапердина Т.П.,

научный руководитель канд. хим. наук Дабижа О.Н.

ФГБОУ ВПО «Забайкальский государственный университет»

Одним из наиболее перспективных методов позволяющих кардинально изменять физико-химические свойства твердых тел и получать механокомпози́ты путем введения различных гетерогенных добавок является метод механохимического синтеза в высокоэнергетических шаровых мельницах и виброистирателях. Механокомпози́ты представляют собой смешанные гетерогенные системы, образование которых практически всегда наблюдалось на начальных стадиях собственно механохимического синтеза. В большинстве известных работ морфология компози́тов и другие свойства компонентов, их изменение в процессе приготовления детально не исследовались. Структура механокомпози́тов находится в корреляционной зависимости от их проводимости, поэтому для ее изучения был применен метод ИКС.

Известно, что в области средних температур (150 - 300°C) многообещающими проводниками являются представители семейства кислых солей щелочных металлов. Соединения стабильны вплоть до температур плавления, и проводимость практически не зависит от влажности. При введении гетерогенных добавок оксида проводимость обычных ионных кристаллов значительно возрастает, что объясняется поверхностным межфазным взаимодействием между компонентами, которое приводит к высокой концентрации дефектов в области межфазного контакта в механокомпози́тах, при этом повышается механическая прочность. Природный цеолит является перспективной добавкой для создания механокомпози́тов на основе кислых солей. Это обусловлено исключительно уникальными свойствами этого минерала, а именно достаточной технической прочностью, наличием каналов и пустот в его структуре, а также селективностью к крупным катионам щелочных и щелочноземельных металлов.

Целью нашего исследования является синтез и изучение структуры механокомпози́тов « $\text{Na}_2\text{HPO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -природный цеолит» в процессе их приготовления. Компози́ты синтезировали из тонкой фракции (сито № 32) воздушно-сухих цеолитсодержащих пород Холинского (ХЦ) и Шивиртуйского (ШЦ) месторождений и сухих солей гидрофосфата натрия и гидрофосфата аммония в соотношении по массе 1:1 с помощью четырехбарабанного виброистирателя ($\nu=24$ Гц, $N=0,75$ кВт, масса мелющих тел 0,87 кг), длительность механохимического синтеза 5 и 10 мин. Структуру полученных компози́тов исследовали с помощью ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр FTIR – 8400; таблетки с KBr).

По результатам ИКС выявлено, что образцы природных цеолитов имеют характерный набор полос поглощения для структуры клиноптилолита. Согласно Бреку полосы поглощения с максимумами при 1049, 725 и 463 см^{-1} принадлежат, соответственно, асимметричным, симметричным валентным и деформационным колебаниям внутри тетраэдров Al, Si–O₄, а полосы поглощения при 1150 (плечо), 787 и 594 см^{-1} – к антисимметричным, симметричным колебаниям по внешним связям тетраэдра и колебаниям сдвоенных колец. Остальные максимумы при 3618, 3441 и 1636

см^{-1} принадлежат валентным колебаниям ОН-групп на поверхности каркаса, валентным и деформационным колебаниям молекул цеолитовой воды.

В ИК-спектре Na_2HPO_4 наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к деформационным, симметричным и антисимметричным колебаниям аниона $[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$ при (515, 617), 952 и (991, 1067, 1138) см^{-1} , а валентные и деформационные колебания гидроксильной группы, связанной с фосфором проявляются в области 2372 – 3127 см^{-1} и 1261, 1400 см^{-1} , соответственно. Максимумы при 3439 и 1618 см^{-1} принадлежат валентным и деформационным колебаниям молекул воды, координированным относительно катиона натрия.

Уже после 5 минут совместной механоактивации Na_2HPO_4 с высокодисперсной ЦСП происходит изменение окружения аниона $[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$ и нарушение структуры кристалла во всех образцах. В результате этого, происходит уширение полос поглощения в области 900 – 1200 см^{-1} . В ИК-спектрах регистрируется широкая полоса высокой интенсивности с максимумами при 1067 и 1157 см^{-1} для композитов Na_2HPO_4 -ХЦ, а для композитов Na_2HPO_4 -ШЦ – при 1071 и 1157 см^{-1} . После 10 минут МА происходит изменение энергетических параметров $[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$ аниона, это подтверждается небольшой трансформацией частоты колебаний аниона в композитах Na_2HPO_4 -ХЦ до 1071 см^{-1} , и до 1063 см^{-1} в Na_2HPO_4 -ШЦ.

ЦСП Шивыртуйского месторождения появляется удвоенным количеством полос поглощения, относящихся к валентным и деформационным колебаниям О-Н связей в областях 3700-3300 и 1700-1600 см^{-1} , соответственно. О наличии в ней CO_3^{2-} -групп в ШЦ свидетельствуют максимумы при 1420 и 714 см^{-1} . После увеличения времени МА до 10 минут максимумы, относящиеся к колебаниям углекислых ионов, отсутствуют. Максимум поглощения, вызванный асимметричными колебаниями $\text{Al}(\text{Si})\text{-O}_4$, очевидно, перекрывается с интенсивной полосой поглощения фосфатной группы в области 1060-1070 см^{-1} . В целом, ИК-спектры композитов Na_2HPO_4 -ХЦ и Na_2HPO_4 -ШЦ имеют вид спектра ионной соли, модифицированной цеолитом, которому принадлежат полосы поглощения при частотах 467, 592, 795 и 461, 592, 797 см^{-1} .

Для большинства солей аммония наблюдается та или иная степень образования водородных связей, причем полосы валентных колебаний NH в большинстве случаев лежат в области 3200-3100 см^{-1} , а также иону аммония принадлежит довольно интенсивная и резко очерченная полоса в диапазоне частот 1430- 1390 см^{-1} . На ИК-спектрах композитов « $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -ШЦ» имеет место сдвиг в коротковолновую область полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям молекул воды и группы NH на 230 и 62 см^{-1} , соответственно. Изменения выявлены и в аналогичных сдвигах на 11-12 см^{-1} полос поглощения, отвечающих асимметричным валентным колебаниям $[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$ -аниона и деформационных тетраэдров Al, Si-O₄ в цеолите. Это объясняются ассоциацией молекул соли и атомных групп каркаса цеолита посредством сильных водородных связей.

Модифицирование соли $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ природным цеолитом Шивыртуйского месторождения путем механохимического взаимодействия приводит к исчезновению в композитах CO_3^{2-} -иона и смектитов, согласно результатам ИКС. Соответствующие полосы поглощения с максимумами при 714 и 1420 см^{-1} ; 523 и 669 см^{-1} не регистрируются в ИК-спектрах образцов $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -ШЦ. Как и в случае использования цеолитсодержащей породы Холинского месторождения, обнаружен такой же сдвиг в коротковолновую область полос поглощения, принадлежащих валентным колебаниям групп NH, PO-H, $[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$ и деформационным колебаниям Al, Si-O.

Таким образом, образование композитов « $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -природный цеолит» механохимическим методом сопровождается образованием ассоциатов с водородными

связями. При наличии в цеолите примесей смектитов происходит их аморфизация, при наличии кальцита – разложение с выделением углекислого газа.