

## **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  $\text{см}^{-1}$  принадлежат, соответственно, асимметричным, симметричным валентным и деформационным колебаниям внутри тетраэдров Al, Si–O<sub>4</sub>, а полосы поглощения при 1150 (плечо), 787 и 594  $\text{см}^{-1}$  – к антисимметричным, симметричным колебаниям по внешним связям тетраэдра и колебаниям сдвоенных колец. Остальные максимумы при 3618, 3441 и 1636

см<sup>-1</sup> принадлежат валентным колебаниям ОН-групп на поверхности каркаса, валентным и деформационным колебаниям молекул цеолитовой воды.

В ИК-спектре Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к деформационным, симметричным и антисимметричным колебаниям аниона [O<sub>3</sub>PO']<sup>3-</sup> при (515, 617), 952 и (991, 1067, 1138) см<sup>-1</sup>, а валентные и деформационные колебания гидроксильной группы, связанной с фосфором проявляются в области 2372 – 3127 см<sup>-1</sup> и 1261, 1400 см<sup>-1</sup>, соответственно. Максимумы при 3439 и 1618 см<sup>-1</sup> принадлежат валентным и деформационным колебаниям молекул воды, координированным относительно катиона натрия.

Уже после 5 минут совместной механоактивации Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> с высокодисперсной ЦСП происходит изменение окружения аниона [O<sub>3</sub>PO']<sup>3-</sup> и нарушение структуры кристалла во всех образцах. В результате этого, происходит уширение полос поглощения в области 900 – 1200 см<sup>-1</sup>. В ИК-спектрах регистрируется широкая полоса высокой интенсивности с максимумами при 1067 и 1157 см<sup>-1</sup> для композитов Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-ХЦ, а для композитов Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-ШЦ – при 1071 и 1157 см<sup>-1</sup>. После 10 минут МА происходит изменение энергетических параметров [O<sub>3</sub>PO']<sup>3-</sup> аниона, это подтверждается небольшой трансформацией частоты колебаний аниона в композитах Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-ХЦ до 1071 см<sup>-1</sup>, и до 1063 см<sup>-1</sup> в Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-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<sup>-1</sup>, соответственно. О наличии в ней CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-групп в ШЦ свидетельствуют максимумы при 1420 и 714 см<sup>-1</sup>. После увеличения времени МА до 10 минут максимумы, относящиеся к колебаниям углекислых ионов, отсутствуют. Максимум поглощения, вызванный асимметричными колебаниями Al(Si)-O<sub>4</sub>, очевидно, перекрывается с интенсивной полосой поглощения фосфатной группы в области 1060-1070 см<sup>-1</sup>. В целом, ИК-спектры композитов Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-ХЦ и Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-ШЦ имеют вид спектра ионной соли, модифицированной цеолитом, которому принадлежат полосы поглощения при частотах 467, 592, 795 и 461, 592, 797 см<sup>-1</sup>.

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<sup>-1</sup>, а также иону аммония принадлежит довольно интенсивная и резко очерченная полоса в диапазоне частот 1430- 1390 см<sup>-1</sup>. На ИК-спектрах композитов «(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-ШЦ» имеет место сдвиг в коротковолновую область полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям молекул воды и группы NH на 230 и 62 см<sup>-1</sup>, соответственно. Изменения выявлены и в аналогичных сдвигах на 11-12 см<sup>-1</sup> полос поглощения, отвечающих асимметричным валентным колебаниям [O<sub>3</sub>PO']<sup>3-</sup>-аниона и деформационных тетраэдров Al, Si-O<sub>4</sub> в цеолите. Это объясняются ассоциацией молекул соли и атомных групп каркаса цеолита посредством сильных водородных связей.

Модифицирование соли (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> природным цеолитом Шивыртуйского месторождения путем механохимического взаимодействия приводит к исчезновению в композитах CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-иона и смектитов, согласно результатам ИКС. Соответствующие полосы поглощения с максимумами при 714 и 1420 см<sup>-1</sup>; 523 и 669 см<sup>-1</sup> не регистрируются в ИК-спектрах образцов (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-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, [O<sub>3</sub>PO']<sup>3-</sup> и деформационным колебаниям Al, Si-O.

Таким образом, образование композитов «(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-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.