

ТЕРМОАНАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ КОБАЛЬТУ(II) І МАГНІЮ ФОСФАТІВ

Новак І.С.¹, Антрянцева Н.М.¹, Біла Г. М.²

¹Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Україна

²Національний університет харчових технологій, Київ, Україна

aspirant_nubipu@ukr.net

Тверді розчини фосфатів двовалентних металів, в тому числі кобальту(II) і магнію, завдяки хімічній природі і термічній стабільності, широко використовують для створення на їх основі активних каталізаторів реакцій органічного синтезу [1,2]. Оскільки отримання каталізаторів, умови їх активації і експлуатації пов'язані з процесами термообробки, то для підвищення ефективності та продовження термінів працездатності необхідні відомості про поведінку їх при нагріванні. Такі дані стосовно твердого розчину кобальту(II) і магнію фосфатів в літературі практично відсутні.

Мета цієї роботи – дослідити термічні властивості твердого розчину кобальту(II) і магнію фосфатів загальної формули $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1.00$).

В якості основного об'єкта дослідження використовували фосфат, склад якого відповідає насиченому твердому розчину – $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Отримували його взаємодією водних розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і суміші кобальту(II) і магнію хлоридів, аналогічно описаному в [2]. Співвідношення фосфору і суми з катіонів, що осаджуються, підтримували рівним стехіометрично необхідному для утворення середніх фосфатів $n = P/\Sigma\text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+} = 0,67$.

Термічні властивості $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ вивчали в інтервалі температур 25–900 °С в умовах динамічного режиму нагрівання (дериватограф Q-1500D, тиглі платинові з кришкою, еталон – свіжопрокалений Al_2O_3 , наважка зразка – 300 мг, швидкість нагрівання 5 град./хв., точність визначення температури ± 5 °С). Продукти термообробки, отримані, як в [3], при температурах, що відповідають тепловим ефектам на кривій ДТА, аналізували, використовуючи комплекс методів аналізу: хімічний, рентгенофазовий аналіз, ІЧ-спектроскопію.

Згідно з результатами термоаналітичних досліджень, $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ стійкий при нагріванні до 120 °С. Подальше підвищення температури супроводжується його зневодненням, яке відбувається в три основні стадії.

При нагріванні октагідрату в інтервалі 120–190 °С (втрати маси досягають 4 моль води) утворюються фосфати меншою гідратний складу $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n = 7-4$ (згідно втраті маси). Кристалічна структура їх однотипна, а зменшення кількості молекул кристалогідратної води фіксується зниженням інтенсивності і розмитістю дифракційних відображень. Аналогічні зміни встановлені й в їх ІЧ спектрах.

Друга стадія дегідратації реєструється на кривих диференційно-термічного аналізу ендотермічним ефектом в області 190–235 °С з максимумом швидкості процесу при 210 °С. Термообробка $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в зазначеному температурному інтервалі супроводжується видаленням наступних 2 моль H_2O . На рентгенограмах і в ІЧ спектрах продуктів часткового зневоднення, що утворюються, реєструються перетворення пов'язані з перебудовою кристалічної структури твердої фази.

Третя стадія зневоднення $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ реалізується в інтервалі 235–540 °С з видаленням 2 моль H_2O і супроводжується складними твердофазними і структурними

перетвореннями, включаючи повну аморфізацію твердої фази і аніонну конденсацію. За результатами кількісної паперової хроматографії в складі рентгеноаморфних продуктів часткового зневоднення, отриманих нагріванням $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до 235°C , крім моно- утворюється дифосфат. Кількість його при подальшому нагріванні до 340°C збільшується з 2.5 до 4.2 % від загального вмісту фосфору.

Процеси аніонної конденсації продовжуються при подальшому нагріванні $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до 540°C : в складі аморфних продуктів часткового зневоднення, отриманих в інтервалі $365\text{--}540^\circ\text{C}$, фіксується не тільки ди- (до 5.4 %), але і трифосфат (до 2% від загального вмісту фосфору).

У продуктах термообробки $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, отриманих при 540°C кристалогідратна вода не ресструється. Зміст рентгеноаморфних конденсованих фосфатів зменшується, монофосфату - адекватно збільшується. Кінцевий продукт зневоднення $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, утворення якого при 620°C у вигляді кристалічної фази ресструється на рентгенограмах, ідентифікований як безводний фосфат складу $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$. Його рентгенометричних і ІЧ спектроскопічні характеристики аналогічні відомим для $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. При нагріванні до 900°C безводний фосфат $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ термічно стійкий.

Інтерпретація результатів комплексного дослідження продуктів часткового і повного зневоднення фосфатів твердого розчину $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1.00$) показала, що незалежно від вмісту кобальту(II) і магнію дегідратація їх, в цілому, реалізується однотипно. Зміна складу $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1.00$) в межах встановленої області гомогенності супроводжується зміною інтервалів утворення і термічної стабільності продуктів їх часткового і повного зневоднення. У міру збільшення вмісту магнію, температурні інтервали реалізації, як окремих стадій, так і процесу зневоднення фосфатів $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в цілому, знижуються на $10\text{--}20^\circ\text{C}$.

Література

1. Acton A.Q. Phosphates – advances in research and application / A. Q. Acton. – Atlanta, Georgia : Scholarly Editions, 2013. – 374 p.
2. Antraptseva, N.M. Synthesis and Catalytic Properties of Mg, Co(II), Zn N.M. / Antraptseva, N.V. Solod, L.B. Koval // Phosphates Solid Solutions Chemistry of Metals and Alloys. – 2013. – V.4, N1/2. – P. 119–125.
3. Antraptseva, N.M. Thermal properties of solid solution of manganese(II) - cobalt(II) diphosphate / N.M. Antraptseva, N.V. Solod // Functional materials. – 2016. – V.23, N4 – P. 657–664.