

8. Cantelar E., Lifante G., Calderon T. et al. // J. Alloys and Compounds. -2001. -P. 323—324.
9. Serret A., Cabanas M.V., Vallet Regi M. // Chem. Mater. -2000. -12. -P. 3836—3841.
10. Get'man E., Yablochkova N., Loboda S. et al. // J. Solid. State Chem. -2008. -181. -P. 2386—2392.
11. Ardanova L., Get'man E., Loboda S. et al. // Inorg. Chem. -2010. -49. -P. 10687—10693.
12. Shannon R. // Acta Crystallogr. A. -1976. -32. -P. 751—767.
13. Verbeeck R., Lassuyt C., Heijligers H. et al. // Calcif. Tissue Int. -1981. -33. -P. 243—247.
14. Brixner L., Bierstedt P. // J. Solid State Chem. -1975. -13. -P. 24—31.
15. Rodriguez-Carvajal J. // Program FullProf.2k (version 3.40. November 2005. LLB JRC).
16. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mat. Sci. Forum. Proc. of the Seventh Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7). -Barcelona, 2000. -P. 118.
17. Arcos D., Rodriguez-Carvajal J., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2005. -17. -P. 57—64.
18. Ternan R., Ferid M., Trabelsi-Ayedi M., Piriou B. // Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. -1999. -55. -P. 1793.
19. Kim J., Fenton R., Hunter B., Kennedy B. // Full source Australian J. Chem. -2000. -53. -P. 679—686.
20. Elkoumiri M., Oishi S., Sato S. et al. // Materials Res. Bull. -2000. -35. -P. 503—513.
21. Mathew M., Brown W., Austin M., Negas T. // J. Solid State Chem. -1980. -35. -P. 69—76.
22. Качанов Н., Миркин Л. Рентгеноструктурный анализ (поликристаллов). -М.: ГНТИ машиностроительной литературы, 1960.
23. Wilson R., Elliot J., Dowker S. // Amer. Mineralogist. -1999. -84. -P. 1406—1414.

Донецкий национальный университет

Поступила 10.03.2011

УДК 543.226:546.185.73'712

Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачева

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИФОСФАТОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Исследована последовательность термических твердофазных превращений, сопровождающих термолиз дифосфатов твердого раствора $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$). Комплексным исследованием продуктов частичного и полного обезвоживания $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ установлено, что их термолиз осуществляется одновременно по двум направлениям. Согласно первому, конечный продукт термолиза — твердый раствор состава $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $0 < x \leq 0.23$ (моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, $Z=2$) образуется в результате термической дегидратации исходного кристаллогидрата. Второе направление предусматривает твердофазное взаимодействие конденсированных фосфатов и оксидов, образующихся на промежуточных стадиях термолиза. Предложена общая схема термических превращений $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

ВВЕДЕНИЕ. Неорганические фосфатные материалы, полученные на основе безводных дифосфатов, широко используют в качестве основы активных катализаторов, пигментов, люминесцентных материалов, фосфатных стекол и др. [1—3].

Одним из наиболее рациональных способов получения безводных солей является термообработка их кристаллогидратов. Для управления этим процессом и получения продуктов заданного состава необходимо знание последовательности термических превращений, сопровождающих обезвоживание кристаллогидратов, состава и термической стабильности продуктов частичного и полного обезвоживания.

Термолиз индивидуального $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — дифосфата-матрицы, на основе которого образуется твердый раствор $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$), в основном изучен [4, 5]. Термическое поведение дифосфатов твердого раствора, в значительной мере зависящее от природы катиона, в литературе не описано.

Цель настоящей работы — установить последовательность термических твердофазных превращений, состав, температурные интервалы образования и термической стабильности продуктов частичного и полного обезвоживания дифосфатов твердого раствора $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$).

© Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачева, 2011

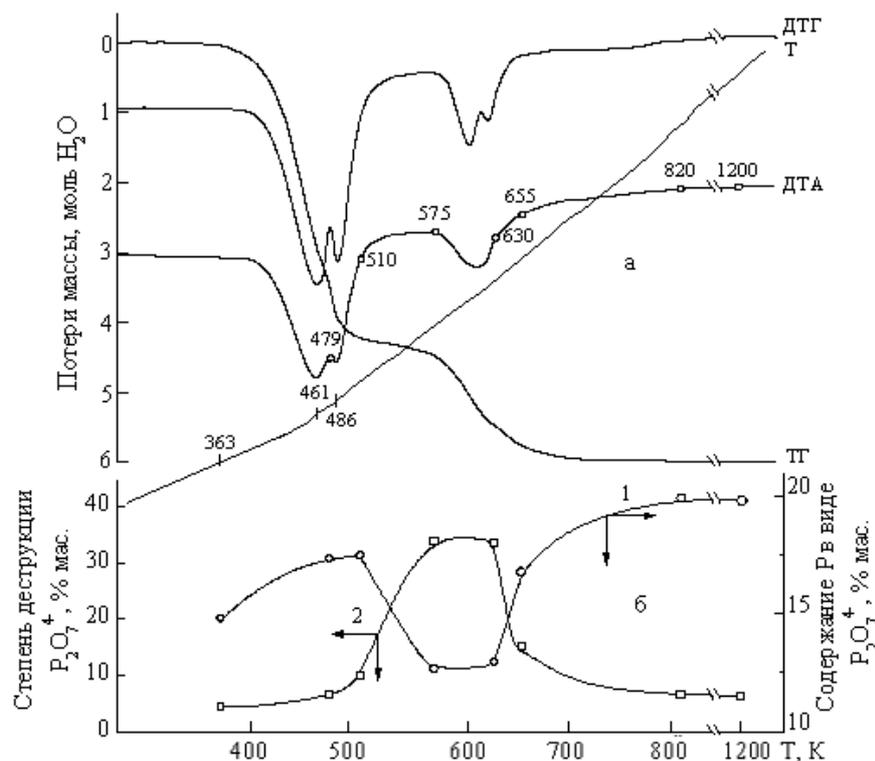


Рис. 1. Результаты комплексного исследования термоллиза $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: а — кривые термического анализа в условиях динамического режима нагревания; б — температурная зависимость содержания дифосфата в продуктах термоллиза (1) и степени его деструкции (2); —○— — место отбора проб образца для анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтезировали гидратированные дифосфаты осаждением из смеси водных растворов CoSO_4 и MnSO_4 калий дифосфатом концентрации 0.1 моль/л аналогично [6]. В качестве основного объекта исследования использовали дифосфат с максимальным содержанием Mn(II) состава $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Получали его при соотношении в исходных растворах $n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\sum\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+} = 0.2$ и $K = \text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+} = 19.00$.

Термические превращения изучали в условиях термографирования при нагревании дифосфатов на воздухе в интервале 298—1200 К (дериватограф Q-1500D, тигли платиновые с крышкой, эталон — свежeproкаленный Al_2O_3 , навеска образца — 100–300 мг, скорость нагревания 5 град/мин, точность определения температуры $\pm 5^\circ$). Продукты термообработки, полученные при температурах, соответствующих тепловым эффектам на кривых ДТА, анализировали аналогично [5] с помощью комплекса методов анализа — хими-

ческого, рентгенофазового, ИК-спектроскопического. Анионный состав продуктов обезвоживания устанавливали, применяя количественную хроматографию на бумаге.

Согласно результатам термоаналитических исследований, нагревание $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ регистрируется на кривой ТГ двумя четкими ступенями потери массы в интервалах 363—510 и 575—655 К (рис. 1). Первая стадия на кривой ДТА описывается, в отличие от обезвоживания $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [5], двумя частично наложенными друг на друга эндотермическими эффектами, которые подчеркивают влияние второго катиона (марганца) на координационно связанную воду. В области первого из них (363—479 К, максимум процесса при 461 К) удаляется 3.54 моль H_2O , второй эффект (479—510 К, максимум при 486 К) соответствует удалению 0.69 моль H_2O . Вторая стадия термоллиза регистрируется на кривой ДТА довольно широким эндо-

термическим эффектом неправильной формы (575—655 К), который, учитывая характер кривой ДТГ, является результатом практически полного наложения двух тепловых эффектов. Суммарные потери массы на второй стадии отвечают 1.45 моль H_2O . Остаточное количество воды (0.32 моль) удаляется в интервале 655—820 К.

Результаты исследования продуктов частичного обезвоживания $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показали, что при нагревании до 479 и 510 К кристаллическая структура дифосфата сохраняется. Удаление воды происходит по молекулярному механизму с образованием дифосфата меньшей гидратности — $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, а), идентифицированного по известным для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ рентгенометрическим и спектроскопическим данным [4, 5, 7]. Качественный состав продуктов обезвоживания, полученных в этом температурном интервале, сохраняется. Изменения касаются количественных соотношений дифосфатов разной гидратности. При 479 К преобладает исходный гекса-

гидрат, дигидрат присутствует в значительно меньшем количестве. По мере удаления H_2O (суммарные потери массы при 510 К составляют 4.23 моль) содержание дигидрата $Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7 \cdot 2H_2O$ становится доминирующим, гексагидрат фиксируется лишь в качестве примесной фазы.

В ИК-спектрах образование дигидрата регистрируется уменьшением количества и интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп (с 6 до 2) и деформационным колебаниям молекул воды $\delta(H_2O)$ (рис. 2, б). Изменения наблюдаются и в области колебаний анионной подрешетки: полоса $\nu_{as}(PO_4)$ 923 cm^{-1} смещается в высокочастотную область спектра, плечо $\nu_{as}(PO_4)$ 881 cm^{-1} и полоса 825 cm^{-1} трансформируются в плечо 814 cm^{-1} , полоса $\nu_s(PO_4)$

738 cm^{-1} расщепляется на две — 782 и 723 cm^{-1} . Появление дополнительных полос в области диагностических частот P_2O_7 -групп характеризует неэквивалентность анионов $P_2O_7^{4-}$, присутствующих в составе продуктов термоллиза.

Дальнейшее нагревание частично обезвоженного дифосфата до 575 К сопровождается незначительной потерей массы (0.32 моль H_2O) и образованием рентгеноаморфной твердой фазы. По данным хроматографического анализа содержание дифосфата в продуктах термоллиза уменьшается до 12.7 % мас., монофосфатов — увеличивается до 6.1 % мас. (таблица). Это дает основание предположить, что аморфизация твердой фазы является следствием термической деструкции дифосфатного аниона, которая, согласно [8], связа-

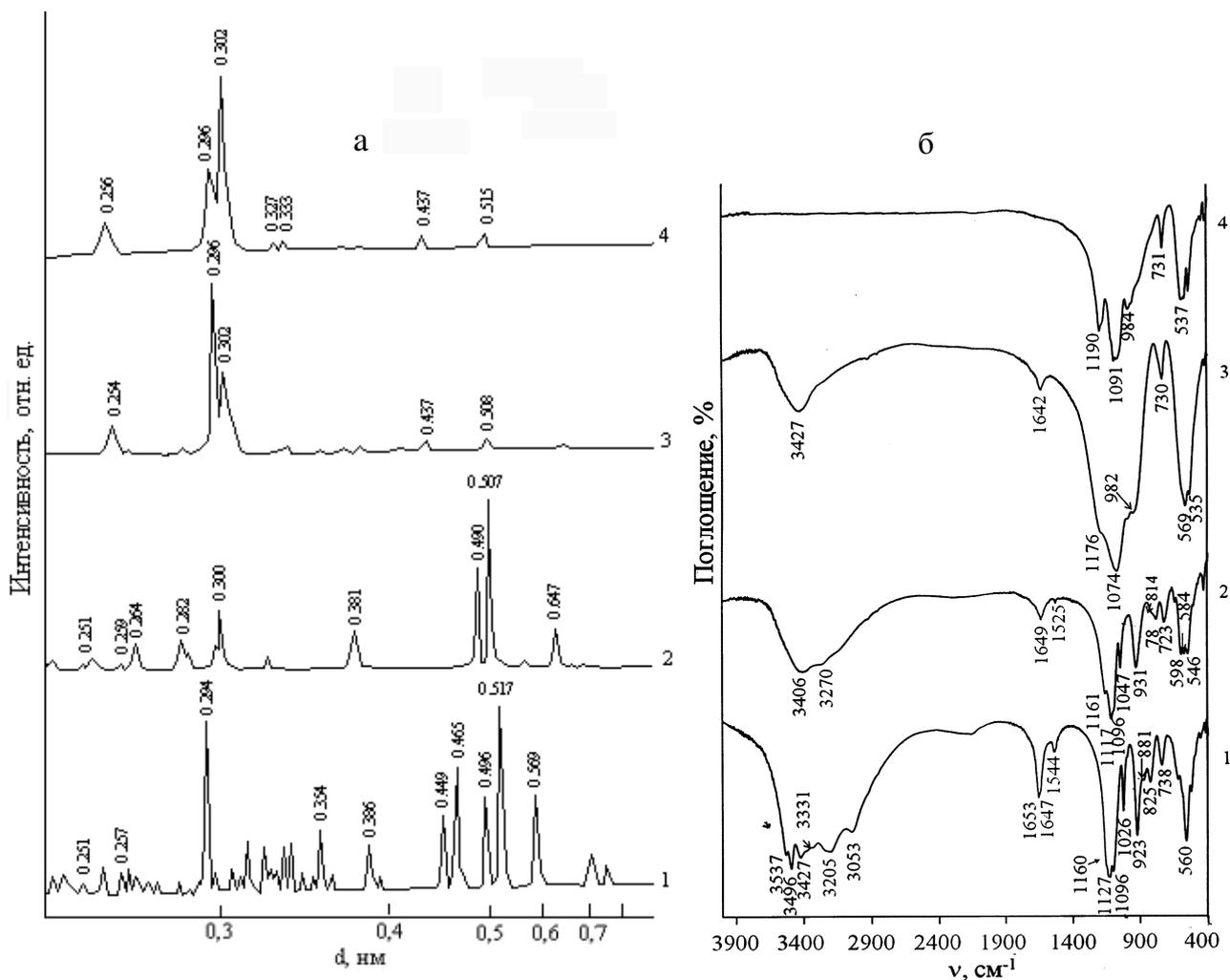


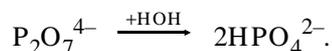
Рис. 2. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) продуктов термоллиза $Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7 \cdot 6H_2O$, полученных при 363 (1), 510 (2), 655 (3), 820—1200 К (4).

Анионный состав продуктов термоллиза $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

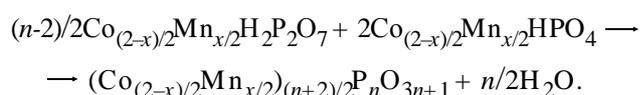
T, К	Потери массы, моль H_2O	$P_{\text{общ}}$, % мас.	Содержание фосфора (% мас.) в виде						
			моно-	ди-	три-	тетра-	пента-	гекса-	гепта-фосфата
363	—	15.53	0.7*	14.8	—	—	—	—	—
479	3.54	18.48	1.2*	17.3	—	—	—	—	—
510	4.23	19.19	1.9	17.3	—	—	—	—	—
575	4.55	19.54	6.1	12.7	0.5	0.2	—	—	—
630	5.45	20.59	5.6	13.0	1.1	0.4	0.3	<0.1	<0.1
655	5.68	20.88	3.1	16.9	0.8	—	—	—	—
820–1200	6.00	21.30	1.4*	19.9	—	—	—	—	—

* Результат гидролиза дифосфата во время подготовки образца к анализу.

на с гидролитическим разрушением связей P–O–P по схеме:



Наряду с деструкцией дифосфатного аниона начинаются процессы анионной конденсации. Наличие в продуктах термоллиза, полученных при 575 К, полифосфатов со степенью поликонденсации (n) 3–4 (таблица) свидетельствует о том, что кристаллогидратная вода, связанная более прочными Н-связями, принимает участие во внутримолекулярном гидролизе соли с образованием групп типа P–ОН и M–ОН. Дальнейшее термическое превращение кислых групп по механизму поликонденсации можно представить общей схемой:

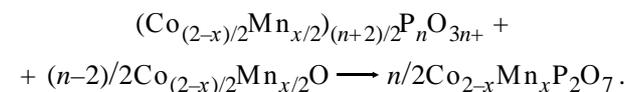


Наиболее сложные структурные превращения происходят на третьей стадии термоллиза (575–655 К) $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Продукты частичного обезвоживания, полученные при 630 К, полностью рентгеноаморфны и содержат высококонденсированные фосфаты, степень поликонденсации которых достигает 7 (таблица). Сравнительный анализ количественных соотношений полифосфатных анионов свидетельствует о том, что в интервале 575–630 К углубляются процессы анионной конденсации.

Удаление последующих 0.23 моль H_2O (630–655 К) сопровождается упрощением анионного состава продуктов обезвоживания: отсутствуют кон-

денсированные фосфаты с $n=4-7$, количество моно- и трифосфата уменьшается (до 3.1, 0.8 % мас. соответственно), увеличивается содержание дифосфата (таблица). На рентгенограмме продуктов, полученных при 655 К (рис. 2, а), фиксируется кристаллическая фаза — $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$, дифракционные отражения которой аналогичны известным для $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [9]. В ИК-спектре полученного образца образование $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ регистрируется появлением полос поглощения (рис. 2, б), характерных для α -модификации безводного кобальт (II) дифосфата [4, 10].

Согласно полученным данным, формирование кристаллической структуры безводного $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ является следствием твердофазного взаимодействия промежуточно образующихся конденсированных фосфатов и оксида:



Кристаллизация $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ завершается при 820 К — температуре полного обезвоживания $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, а). В ИК-спектре кристаллического $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ улучшается разрешение полос, которое происходит на фоне сохранения общего характера спектра поглощения продуктов, полученных при 655 К (рис. 2, б). ИК-спектроскопические характеристики $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ свидетельствуют о том, что дифосфатный анион в его структуре имеет нецентросимметричное строение. Величина угла POP не превышает 160° , на что указывает высокая частота и ин-

1. *Каназав Т.* Неорганічні фосфатні матеріали / Пер. с англ. под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовського. -Киев: Наук. думка, 1998.
2. *Щегров Л.Н.* Фосфати двухвалентних металів. -Киев: Наук. думка, 1987.
3. *Констант З.А., Диндуне А.П.* Фосфати двухвалентних металів. -Рига: Зинатне, 1987.
4. *Harraras M., Ennaciri A., Capitelli F., Mattei G.* // *Vibrational Spectroscopy*. -2003. -**33**. -Р. 189—195.
5. *Антрацева Н.М., Ткачева Н.В.* // Журн. прикл. хімії. -2009. -**81**, № 7. -С. 1153—1159.
6. *Антрацева Н.М., Ткачева Н.В.* // Вопр. хімії і хім. технології. -2007. -№ 6. -С. 7—12.
7. *Effenberger H., Pertlik F.* // *Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly*. -1993. -**124**. -Р. 381—389.
8. *Продан Е.А., Павлюченко М.М., Продан С.А.* Закономерности топомических реакций. -М.: Наука и техника, 1976.
9. *Powder Diffraction File. JCPDS. Publ. Int. Centre for Diffraction Data.* -Swarthmore, USA. 1986. k. 79—0825.
10. *Атлас інфрачервоних спектрів фосфатів. Конденсовані фосфати* / Р.Я. Мельникова, В.В. Печковский, Е.Д. Дзюба, И.Е. Малашонок. -М.: Наука, 1985.
11. *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. -Л.: Наука, 1968.

Национальный университет биоресурсов
и природопользования Украины, Киев

Поступила 10.12.2010

УДК 543.824

Є.П. Ковальчук, Я.М. Корень

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІНУ І СРІБЛА

Синтезовано композит аніліну і срібла за принципом наповнювальної полімеризації. Запропоновано можливий механізм реакції. Структуру одержаних композитів досліджено методами атомно-силової мікроскопії і FTIR-спектроскопії. Простежено еволюцію морфології поверхні композиту із зміною масової частки срібла в композиті.

ВСТУП. Композити на основі провідних полімерів і благородних металів знаходять широке застосування в конструюванні хемо- та біосенсорів, проектуванні електродів, електрокаталізі, каталізі та інших галузях. Використання срібла дозволяє зменшити собівартість матеріалу в порівнянні з іншими благородними металами, без втрати електропровідності.

Властивості подібних композитів, а отже і практичне застосування, залежать від їх структури на нанорозмірному рівні [1], тому важливою є розробка методів синтезу, які забезпечили б утворення високоструктурованого продукту.

Загалом відомо три основні хімічні методи синтезу композитів поліаніліну, наповненого сріблом: синтез поліаніліну за наявності металевих часток [2]; використання поліаніліну як відновника солей чи кислот благородних металів [3]; окиснення аніліну сполуками благородних металів [4].

До недоліків наведених вище способів можна віднести: неповне перетворення вихідних речовин, довгий час проведення синтезу, неоднорідність про-

дуктів. Тому метою даної роботи було розробити швидкий та ефективний метод синтезу композитів поліанілін—срібло та вивчити вплив умов синтезу на структуру композиту.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В основі запропонованого способу синтезу полімер-металічного композиту лежить метод наповнювальної полімеризації, тобто одночасного утворення полімерної матриці і металічних частинок.

Для синтезу композитів анілін переганяли під вакуумом в атмосфері аргону. Інші реактиви (сірчану кислоту, порошок міді, аргентум сульфат, амоній пероксидисульфат) використовували марки х.ч. без попередньої підготовки. Всі розчини готувались на бідистилаті.

В 1 М H_2SO_4 розчиняли анілін (0.05—0.2 М), потім додавали наважку аргентум сульфату (0.03—0.7 г). Приготований таким чином розчин перемішували магнітною мішалкою і в нього малими порціями додавали суміш порошку міді і амоній пероксидисульфату в мольному співвідношенні до аргентум сульфату і аніліну в розчині як 1:1 від-