

СИНТЕЗ ПОЛІМЕРНИХ КОБАЛЬТУ(II)-МАНГАНУ(II) ФОСФАТІВ ЗАДАНОГО АНІОННОГО СКЛАДУ

Антрапцева Н. М., Філіпова П. О.

Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Україна
aspirant_nubipu@ukr.net

Для практичної реалізації синтезу полімерних фосфатів зневодненням гідратованих солей необхідні надійні дані про склад продуктів часткового і повного зневоднення, температурні інтервали їх утворення і термічної стабільності.

Стосовно термолізу $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ такі дані одержані за зневоднення його в динамічних умовах нагрівання. Однак, більшість практичних технологічних процесів випалювання кристалогідратів здійснюють в ізотермічних умовах. Такі дані про $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в літературі обмежені.

Мета даної роботи – визначити склад полімерних продуктів зневоднення $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ізотермічних умовах випалювання, температурні інтервали їх утворення і термічної стабільності

Термообробку $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.0$) виконували в інтервалі 100–350 °C (± 2), витримуючи зразок при заданій температурі протягом 0.5, 1.5, 3.0, 5.0 і 7.0 годин. В продуктах зневоднення визначали загальний вміст фосфору (хінолінмолібдатний метод) і аніонний склад з кількісною оцінкою вмісту кожного з полімерних фосфатів.

Аналіз експериментальних даних свідчить про те, що термообробка дигідрофосфату складу $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 100 °C протягом 0.5 – 7.0 годин супроводжується утворенням гетерофазної суміші твердої і рідкої фаз, що містять лише монофосфатний аніон.

Конденсація аніона починається при нагріванні кристалогідрату до 150 °C. У разі його термообробки при 150 °C протягом 0.5 годин у твердій фазі утворюється 11.8 % ди- і 2.4 % трифосфату. Збільшення тривалості випалу до 7 годин сприяє збільшенню ступеня поліконденсації до $n = 4$. Зразок, витриманий 7 годин при 225 °C, являє собою найбільш складну суміш полімерних фосфатів з лінійною будовою аніона, ступінь поліконденсації в якій досягає 9.

Утворення фосфату з циклічною будовою аніона – циклотетрафосфату (до 5.8 % P_2O_5) відбувається у разі витримування $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 275 °C протягом 3 години. Збільшення тривалості термообробки до 7.0 годин супроводжується зростанням кількості фосфату з циклічною будовою аніона до 86 % P_2O_5 . При 350 °C тверда фаза представлена практично одним конденсованим фосфатом, ідентифікованим як безводний циклотетрафосфат складу $\text{CoMnP}_4\text{O}_{12}$.

Визначення загального вмісту вільних фосфатних кислот, що виділяються в продуктах зневоднення $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, показало, що він максимальний у разі термообробки при 150 °C протягом 0.5 годин і становить 8,78 % P_2O_5 _{кисл.} у вигляді монофосфатної кислоти. У разі збільшення тривалості до 1.5 годин розпочинаються процеси аніонної конденсації. У складі кислот крім моно- утворюється дифосфатна кислота (до 6 % від загального P_2O_5 _{кисл.}). Аналогічний характер змін аніонного складу кислотного компоненту зберігається за умов термообробки в інтервалі 150–185 °C. При 250–300 °C у продуктах зневоднення фосфатні кислоти відсутні.

Узагальнення одержаних результатів дозволяє простежити утворення, накопичення, перерозподіл і участь кожного з полімерних фосфатів у складних фізико-хімічних процесах, що відбуваються під час термообробки $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.0$), та обрати оптимальні умови одержання різних за складом і будовою аніона полімерних фосфатів.