

УДК [549.678+544.023.52]:[544.463(549.678+54-384)]

СОСТАВ, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ КЛИНОПТИЛОЛИТ-КИСЛАЯ СОЛЬ

О.Н. Дабижа^{1,2}, к.х.н., доцент

Т.П. Патеюк¹, аспирант

¹ Забайкальский институт железнодорожного транспорта,

² Забайкальский государственный университет,

г. Чита

Создание новых механически устойчивых и дешевых функциональных материалов с заданными свойствами на основе минеральных пород составляет актуальную теоретическую и практическую задачу. Особенностью структуры клиноптилолита являются большая удельная поверхность [1] и значительная пористость, которые обуславливают его ионообменные свойства [3]. Синергизм химического и механического модифицирования клиноптилолита открывает перспективу для осуществления контролируемых изменений структуры и физико-химических свойств минерального продукта. При этом механохимический синтез будет способствовать количественному накоплению дефектов в структуре материала. Высококремнистые клиноптилолитовые породы Холинского и Шивыртуйского месторождений могут выполнять роль нанопористого каркаса для ионных солей – молекул-«гостей». Кислые соли щелочных металлов перспективны в качестве наполнителей для цеолитов, так как при температурах 80–250 °С в солях наблюдаются суперионные фазовые переходы с высокой протонной проводимостью [2].

Цель настоящей работы: исследование химического состава, структуры и морфологии твердофазных систем клиноптилолит-кислая соль для дальнейшей разработки на их основе электропроводящих материалов.

Объектами исследования выбраны механокомпозиты, полученные совместной механоактивацией (МА) смеси тонкодисперсной фракции ($r < 50$ мкм) воздушно-сухих клиноптилолитовых пород Холинского и Шивыртуйского месторождений и ионных солей: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, K_2HPO_4 , KHSO_4 при массовом соотношении 1:1; 2:1 и 3:1 в течение 3; 5 и 7 минут в истирателе вибрационном чашевом ИВЧ-3.

Элементный состав и морфологию исследуемых образцов изучали на аналитическом комплексе РЭМ JSM-6510LVJEOL (Япония) с системой микроанализа – энергодисперсионным рентгеновским спектрометром модели INCA Energy 350, Oxford Instruments (Великобритания). Пробоподготовку для анализа осуществляли путем нанесения образца в виде порошка на двусторонний электропроводящий углеродный скотч, с последующим напылением на основу платины.

Силикатный модуль M_c модифицированных клиноптилолитовых материалов рассчитывали как отношение мольных содержаний оксида кремния и оксида алюминия.

Оценку распределения в образцах крупных агрегатов частиц в долях от единицы проводили точечным методом по микрофотографиям, полученным с помощью РЭМ. Диаметры Ферета агрегатов частиц рассчитывали как их максимальный линейный размер.

В таблице 1 представлен усредненный элементный состав исследуемых композитов клиноптилолит – кислая соль.

Таблица 1 - Усредненный элементный состав композитов

Образцы	ω , мас. %										
	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Cu	Zn
KS-X(1:1)-7	1,17	—	5,87	29,81	—	25,59	34,74	-	0,47	1,41	0,94
KS-X(1:2)-3	1,80	—	8,54	44,94	—	15,73	23,82	1,57	0,90	1,57	1,12
KS-X(1:2)-7	1,48	—	7,19	39,32	—	16,28	28,75	1,27	1,06	2,96	1,69
KS-Ш(1:1)-5	1,06	0,85	6,77	30,66	—	21,35	29,6	2,11	2,33	3,17	2,11
KS-Ш(1:2)-7	1,74	0,87	9,57	41,3	—	16,52	21,09	2,61	2,39	2,17	1,74
KS-Ш(1:3)-5	2,33	1,17	13,52	57,11	—	6,76	10,96	3,03	2,8	1,4	0,93
KP-X(1:2)-3	2,25	—	7,17	37,5	14,96	—	35,25	1,64	1,23	—	—
KP-X(1:2)-7	1,99	—	8,35	42,74	11,73	—	29,42	1,59	0,99	1,79	1,39
NH ₄ P-Ш(1:1)-7	1,86	0,93	9,51	38,75	36,89	—	3,25	3,02	2,32	1,86	1,62
NH ₄ P-Ш(1:2)-7	1,89	0,95	11,58	48,7	23,88	—	3,78	3,31	2,6	1,89	1,42
NH ₄ P-Ш(1:3)-7	2,08	0,93	12,04	51,16	18,29	—	4,17	3,94	3,47	2,31	1,62
NH ₄ P-X(1:1)-5	1,58	—	7,45	37,7	42,21	—	4,74	1,35	0,9	2,26	1,81
NH ₄ P-X(1:2)-7	2,11	—	10,07	50,82	25,53	—	5,39	1,87	0,94	1,87	1,41
NH ₄ P-X(1:3)-7	2,37	0,47	11,14	54,5	20,38	—	5,92	1,66	0,95	1,66	0,95

Примечание – содержания N и H методом рентгеноспектрального анализа не определяются.

Полученные результаты свидетельствуют об уменьшении содержания ионообменных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{+2}) в образцах на основе клиноптилолитовой породы Холинского месторождения и K_2HPO_4 (или $KHSO_4$) с повышением времени МА от 3 до 7 мин.

В таблице 2 приведены результаты расчета силикатного модуля для композиционных материалов клиноптилолит-кислая соль. Высокие значения силикатного модуля свидетельствуют об увеличении числа поверхностных активных кислотных центров, а также о повышении термической стабильности материалов. Среди полученных механохимическим методом образцов наибольшими значениями силикатного модуля выделяются следующие композиты на основе ЦСП Холинского месторождения:

KS-X(1:2)-3, KS-X(1:2)-7, KP-X(1:2)-3 и KP-X(1:2)-7.

Таблица 2 – Силикатный модуль для композитов клиноптилолит-кислая соль

Образцы	M _c	Образцы	M _c
KS-X(1:1)-7	9,75	NH ₄ P-III(1:1)-7	7,83
KS-X(1:2)-3	10,11	NH ₄ P-III(1:2)-7	8,08
KS-X(1:2)-7	10,50	NH ₄ P-III(1:3)-7	8,16
KS-III(1:1)-5	8,70	NH ₄ P-X(1:1)-5	9,72
KS-III(1:2)-7	8,29	NH ₄ P-X(1:2)-7	9,69
KS-III(1:3)-5	8,11	NH ₄ P-X(1:3)-7	9,40
KP-X(1:2)-3	10,05	KP-X(1:2)-7	9,83

Микрофотографии РЭМ образцов приведены на рисунке 1 а-е. Анализ рисунков 1 показал, что с увеличением содержания ионной соли повышается агрегация частиц в механокомпозитах клиноптилолит-кислая соль. Установлено, что композиты имеют сложный рельеф поверхности, образованный кристаллами и агрегатами неизометрической формы, а также полидисперсную структуру.

Минимальный и максимальный диаметры Ферета агрегатов частиц, представлены на рисунке 2.

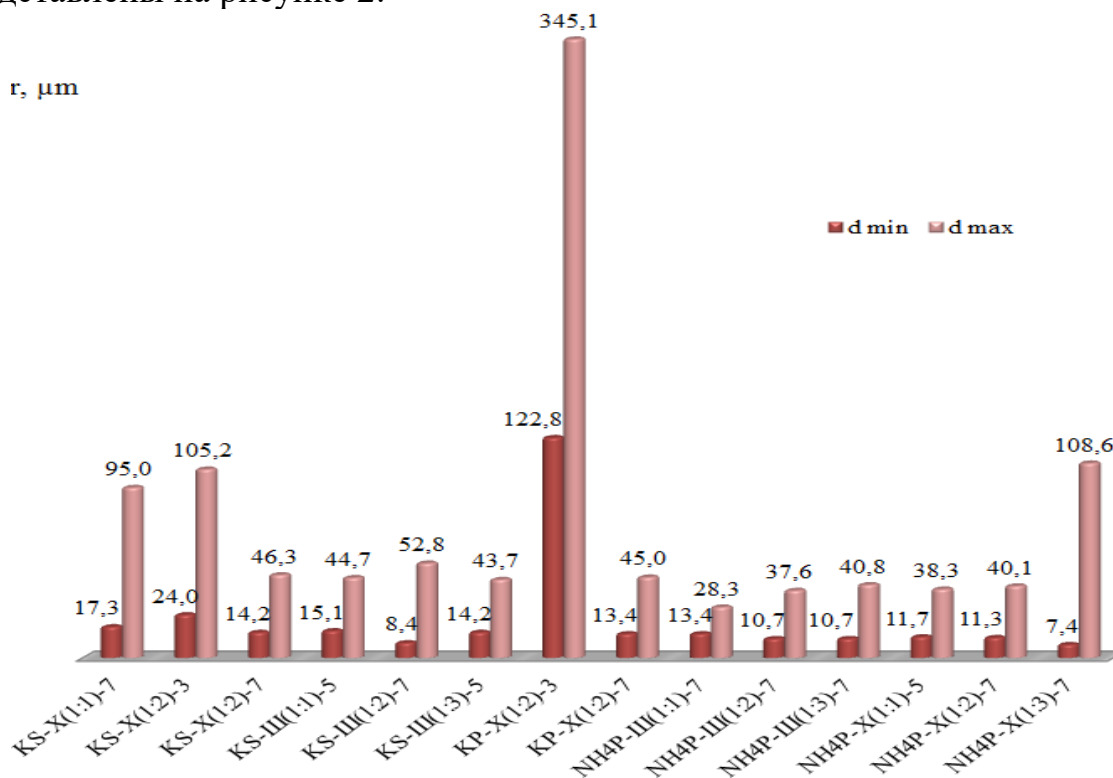
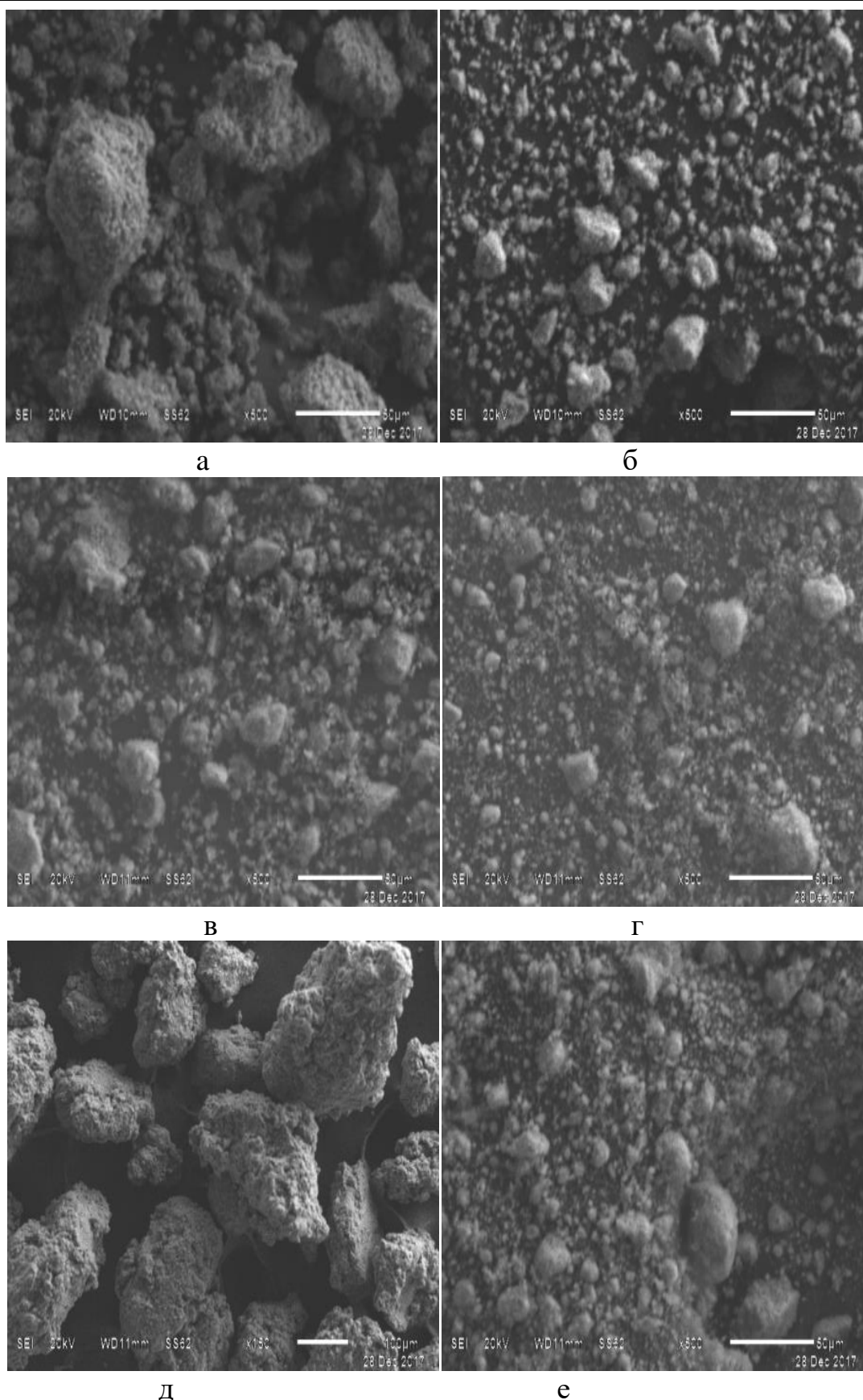


Рисунок 2 – Минимальный и максимальный диаметр Ферета агрегатов частиц на микрофотографиях РЭМ.



Д
е
Рисунок 1 - Микрофотографии образцов, полученных в результате механохимической активации: а) KS-X(1:1)-7; б) KS-X(1:2)-7; в) NH₄P-Ш(1:1)-7; г) NH₄P-Ш(1:2)-7; д) KP-X(1:2)-3; е) KP-X(1:2)-7. Масштабная линия составляет 50 (а-г; е) и 100 мкм (д).

Образцы на основе клиноптилолитовых пород Шивыртуйского месторождения отличаются более высокодисперсной структурой, чем аналоги на основе Холинского месторождения. Анализ рисунков 1 д-е и 2 показал, что с увеличением времени МА уменьшается относительный размер частиц в твердофазной системе клиноптилолитовая порода Холинского месторождения – K_2HPO_4 в соотношении 2:1.

По распределению крупных агрегатов частиц выделяется композит КР-Х(1:2)-3, так как соль K_2HPO_4 сильно гигроскопичная и легко поглощает влагу из атмосферы, а непродолжительное механическое воздействие приводит к агрегации высокодисперсных частиц (рисунок 3).

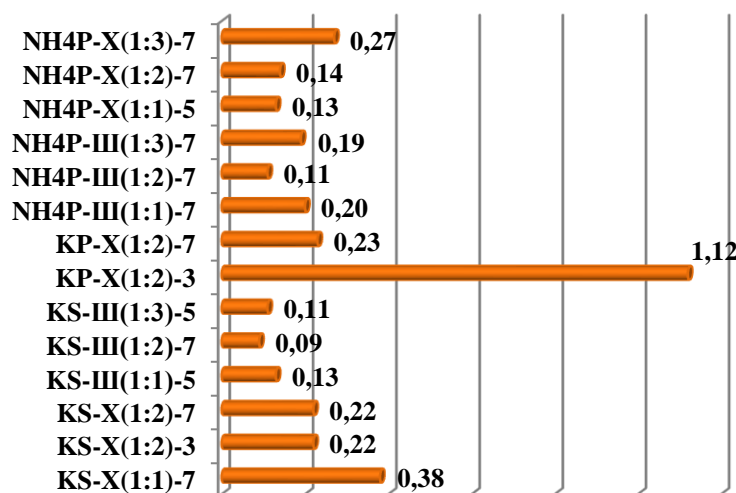


Рисунок 3 – Оценка распределения агрегатов частиц на поверхности образцов.

Таким образом, установлено, что с увеличением содержания соли в механокомпозитах повышается агрегация частиц, а увеличение длительности механического воздействия способствует повышению дисперсности структуры. Наиболее высокодисперсной структурой обладают образцы на основе ЦСП Шивыртуйского месторождения. Высокая поверхностная активность наблюдается у образцов на основе ЦСП Холинского месторождения, а именно КС-Х(1:2)-3, КС-Х(1:2)-7 и КР-Х(1:2)-3.

Список литературы:

1. Атюцкая Л.Ю. Контроль удельной поверхности цеолита методом Кармана-Козени в процессе механической активации / Л.Ю. Атюцкая, А.Г. Бебия, И.В. Милюкова // Ползуновский альманах. – 2013. – № 1. – С. 95–97.
2. Лаврова Г.В. Влияние природы ионной соли на транспортные свойства протонных композиционных электролитов для топливных элементов / Г.В. Лаврова, В.Г. Пономарева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 263–267.
3. Панасюгин А.С. Ионообменные свойства клиноптилолита, модифицированного ферроцианидами металлов / А.С. Панасюгин, В.С. Комаров, А.И. Радько и др. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1993. – № 2. – С. 30–34.