

УДК 542.464

ПЕЧКОВСКИЙ В. В., ДЗЮБА Е. Д., САЛОНЕЦ Г. И.,
БАРАННИКОВА Т. И., ИВКОВИЧ Н. А.ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ
 $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Изучены химические превращения, протекающие в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ при $900-1400^\circ\text{C}$. Установлено, что последовательность протекающих процессов и состав образующихся продуктов зависят от природы исходных компонентов, их соотношения и температуры термообработки шихты. В указанной системе образуется фаза силикофосфатного состава, которая представляет собой твердый раствор замещения и термическая устойчивость которой зависит от соотношения диоксида кремния и P_2O_5 .

В результате исследования состава и свойств продуктов, образующихся в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$, нами были получены материалы, обладающие повышенной гидролитической и термической устойчивостью, что обусловлено формированием в них силикофосфатных кристаллических фаз. Исследований в указанной системе в литературе не обнаружено, но имеется ряд работ [1-5], в которых рассмотрены вопросы синтеза, свойств и кристаллохимии двойных силикофосфатов натрия и циркония в аналогичной циркониевой системе.

Целью данной работы явилось изучение последовательности химических превращений, которые протекают в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ при нагревании в интервале температур $900-1400^\circ\text{C}$.

Экспериментальные исследования проводили на шихтах, составленных в соответствии с расчетом, исходя из мольных соотношений реагентов для соединений типа $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ при целых значениях x от 0 до 3:

№ шихты	Мольное отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$	Предполагаемое соединение
1	1,0 : 4,0 : 0 : 3,0	$\text{NaTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$
2	1,0 : 2,0 : 1,0 : 1,0	$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$
3	1,0 : 1,33 : 1,33 : 0,3	$\text{Na}_3\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$
4	1,0 : 1,0 : 1,5 : 0	$\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

В качестве исходных реагентов для приготовления шихт использовали диоксиды титана и кремния, дигидрофосфат аммония и нитрат натрия реактивной квалификации. Предварительно шихты прогревали в течение 4 ч при 400°C до исчезновения жидкой фазы, появляющейся в результате плавления $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, а затем осуществляли их термическую обработку в неподвижном слое в атмосфере воздуха при скорости нагрева $4-5$ град/мин без выдержки образцов при заданном значении температуры.

Фазовый состав продуктов термообработки изучали методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Дифрактограммы записаны при комнатной температуре на рентгеновской установке Дрон-3 с использованием медного отфильтрованного излучения (напряжение на трубке 35 кВ, анодный ток 30 А, скорость вращения счетчика 2 град/мин, шкала прибора 2000 имп/с).

Инфракрасные спектры поглощения снимали на спектрофотометре Spereord75IR в интервале частот $400-2000\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Концентрация исследуемого образца в таблетке составляла 0,3-0,5% по массе.

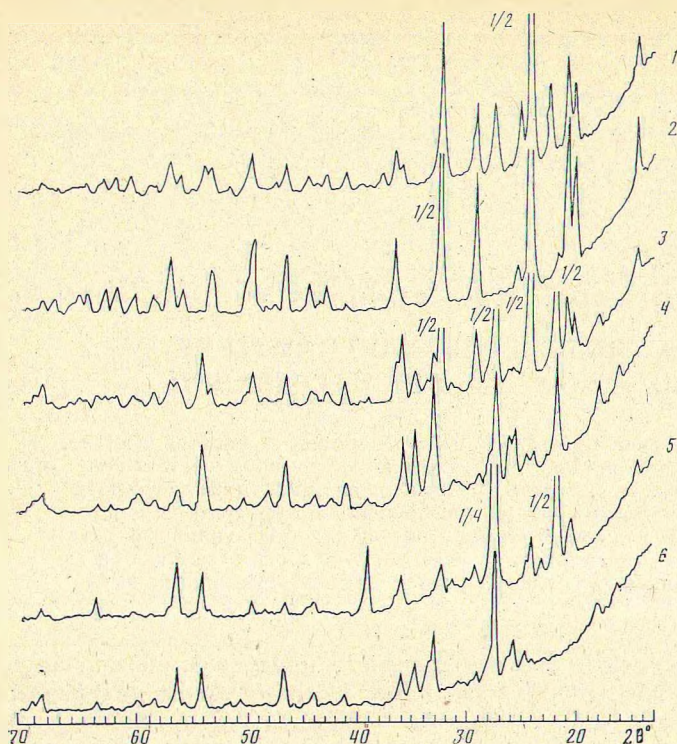


Рис. 1

Рис. 1. Рентгенограммы продуктов, образующихся в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ в зависимости от соотношения компонентов и температуры термообработки. 1, 2 — шихта 1 (фосфорсодержащий компонент H_3PO_4), прогрятая при 900 и 1400°С; 3 — шихта 2 (фосфорсодержащий компонент $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) при 1100°С; 4, 5 — шихта 2 (фосфорсодержащий компонент H_3PO_4) при 1100 и 1400°С соответственно; 6 — шихта 3 (фосфорсодержащий компонент H_3PO_4) при 1300°С

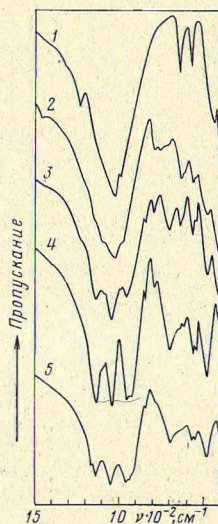


Рис. 2

Рис. 2. ИК спектры поглощения продуктов, образующихся в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$, в зависимости от соотношения компонентов и температуры термообработки. 1 — шихта 1, прогрятая при 1100°С; 2, 3 — шихта 2 при 1000 и 1100°С соответственно; 4 — шихта 2 при 1100°С; 5 — шихта 3 при 1100°С. 1, 4, 5 — фосфорсодержащий компонент H_3PO_4 ; 2, 3 — фосфорсодержащий компонент $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Согласно результатам выполненных исследований установлено, что при термообработке шихты 1 продуктом взаимодействия является дифосфат титана TiP_2O_7 , образование которого, по данным [6], возможно уже после плавления $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (190–200°С). Вторым промежуточным продуктом реакции между компонентами шихты 1 является NaPO_3 . Образовавшиеся TiP_2O_7 и NaPO_3 реагируют с TiO_2 с образованием $\text{NaTi}(\text{PO}_4)_3$. Такую последовательность взаимодействий подтверждают следующие данные. На дифрактограммах образцов шихты 1, прошедшей термообработку в указанном интервале температур (рис. 1), четко прослеживаются рефлексы, принадлежащие $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [7]. Интенсивность их с повышением температуры увеличивается, что свидетельствует о нарастании количества этой кристаллической фазы в составе продуктов. Наряду с рефлексами, характеризующими $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, на дифрактограммах образцов, прогретых вплоть до температуры 1200°С, присутствуют пики с $d=0,392$; 0,351; 0,237; 0,227 и 0,176 нм, которые относятся к TiP_2O_7 , и с $d=0,322$; 0,248; 0,218 и 0,169 нм, принадлежащие TiO_2 . Пики TiP_2O_7 большей интенсивности наблюдаются на дифрактограммах образцов, где в качестве исходного фосфорсодержащего реагента использовали фосфорную кислоту вместо $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Это, очевидно, связано с тем, что, вследствие лучшего контакта компонентов шихты при введении фосфорной кислоты в одних и тех же условиях опыта количество образующейся кристаллической фазы TiP_2O_7 больше, чем при использовании дигидрофосфата аммония.

С повышением температуры нагрева шихты 1 от 900 до 1200° С интенсивности рефлексов, принадлежащих TiP_2O_7 и TiO_2 , уменьшаются и дифрактограммы образцов, нагрев которых проводили до 1300–1400° С, содержат только пики, относящиеся к $NaTi_2(PO_4)_3$ (рис. 1). Других кристаллических фаз, кроме TiP_2O_7 , TiO_2 и $NaTi_2(PO_4)_3$, при взаимодействии компонентов шихты 1 в исследованном интервале температур рентгенофазовым анализом не регистрируется. Но при исследовании состава продуктов, образующихся в системе $Na_2O - TiO_2 - SiO_2 - P_2O_5$ при нагревании, методом ИК спектроскопии в качестве промежуточного продукта был обнаружен также $NaPO_3$, который находился в аморфном состоянии. Более четко полоса поглощения на ИК спектре в области частот $\sim 1300\text{ см}^{-1}$, которая может быть отнесена к валентным колебаниям группы PO_2 метафосфатных анионов, проявляется в образцах, где дигидрофосфат аммония заменен на фосфорную кислоту. Так же, как и в случае TiP_2O_7 , это может быть объяснено тем, что количество образовавшегося $NaPO_3$ больше, чем при использовании $NH_4H_2PO_4$.

Таким образом, согласно результатам рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии взаимодействие между компонентами шихты 1 протекает через стадию образования промежуточных соединений TiP_2O_7 и $NaPO_3$, а продуктом их дальнейшего взаимодействия с TiO_2 является $NaTi_2(PO_4)_3$.

ИК спектры шихты 1, прогретой в интервале температур 1000–1400° С, совпадают со спектром $NaTi_2(PO_4)_3$, опубликованном в работе [8].

Более сложные фазовые превращения протекают при термообработке шихты 2, где часть P_2O_5 замещена на SiO_2 в расчете на соединение $Na_2Ti_2SiP_2O_{12}$. При использовании в качестве исходного фосфорсодержащего компонента шихты дигидрофосфата аммония во всем исследованном интервале температур обнаруживается кристаллическая фаза $NaTi_2(PO_4)_3$. Полностью не вступает во взаимодействие диоксид титана, его пики присутствуют на дифрактограммах образцов, полученных при температурах до 1400° С. В составе продуктов термообработки шихты 2 во всем исследованном интервале температур обнаруживается также фаза силикофосфатного состава. Более четко она проявляется при введении в шихту фосфорной кислоты вместо $NH_4H_2PO_4$. При этом наблюдается и несколько иная последовательность термических превращений: вначале появляется фаза силикофосфатного состава, которая на дифрактограмме характеризуется пиками с $d=0,542; 0,4908; 0,3690; 0,3607; 0,3445; 0,3398; 0,3066; 0,2699; 0,2660; 0,2569; 0,1932; 0,1335$ нм. Существует она вплоть до 1300° С. А $NaTi_2(PO_4)_3$ рентгенофазовым анализом обнаруживается при более высокой температуре (1400° С). Появление его связано с разрушением силикофосфатной фазы. Так как диоксид титана полностью не вступает во взаимодействие, то и образование предполагаемого соединения состава $Na_2Ti_2SiP_2O_{12}$ в исследуемых условиях маловероятно. Объясняется это, по-видимому, ограниченной растворимостью TiO_2 в системе $Na_2O - TiO_2 - SiO_2 - P_2O_5$, которая зависит от содержания в шихте диоксида кремния и P_2O_5 .

Фаза силикофосфатного состава представляет собой твердый раствор замещения. Подтверждается это тем, что при замещении фосфора на кремний, у которого ионный радиус несколько больше, чем у фосфора, и с повышением содержания SiO_2 в шихте (шихты 2 и 3) на дифрактограмме отмечается сдвиг пиков, принадлежащих фазе силикофосфатного состава в сторону более высоких значений межплоскостных расстояний (табл. 1).

Формирование силикофосфатной фазы подтверждается и данными ИК спектроскопии (рис. 2), особенно при использовании фосфата аммония, где процессы взаимодействия протекают, вероятно, с меньшей скоростью. Так, в спектре образца, полученного при нагревании шихты 2 до 1000° С, в области $400-1500\text{ см}^{-1}$ на фоне $NaTi_2(PO_4)_3$ проявляются дополнительные полосы поглощения, которые можно отнести к силикофосфатной фазе (рис. 2, кривая 2). С повышением температуры термообработки до 1100° С (кривая 3) спектр уже имеет вид, характерный для фазы силикофосфатного состава. Но наиболее четко фазу силикофосфатного состава отобра-

Межплоскостные расстояния (нм) рефлексов на дифрактограммах силикофосфатной фазы в зависимости от содержания SiO_2 в шихте. Температура нагрева шихты 1100°C .

Шихта 2	Шихта 3	Шихта 2	Шихта 3	Шихта 2	Шихта 3
0,5420	0,5434	0,3445	0,3450	0,2660	0,2665
0,4908	0,4924	0,3398	0,3424	0,2569	0,2576
0,3690	0,3705	0,3066	0,3076	0,1932	0,1945
0,3607	0,3623	0,2699	0,2706	0,1535	0,1537

Таблица 2

Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК-спектре (см^{-1}) в зависимости от состава шихты. Температура нагрева образцов 1100°C .

Шихта 1	Шихта 2	Шихта 3	Шихта 1	Шихта 2	Шихта 3	Шихта 1	Шихта 2	Шихта 3
1225	1215п 1130	1125		844	905п 845	565	622	
1025	1045	1045		792	785		566	566п
990	992			702	697	430	550	
	953	945	636	638	~650		478	477

жают ИК спектры поглощения образцов, полученных при нагревании шихт 2 и 3 в интервале температур $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ с использованием фосфорной кислоты в качестве исходного фосфорсодержащего компонента (кривые 4 и 5). На указанных спектрах фиксируются полосы поглощения с максимумами (см^{-1}): 1130, 1045, 953, 935, 844, 780, 702, 640, 563, 545, 478.

Итак, введение в шихту SiO_2 приводит к образованию нового продукта — фазы силикофосфатного состава, в ИК спектре которого отмечается значительное изменение в области валентных и деформационных колебаний аниона PO_4^{3-} (рис. 2, табл. 2), а именно в результате образования твердого раствора замещения натрийтитансиликофосфата число полос в ИК спектре увеличивается.

Последовательность химических превращений, которые происходят при взаимодействии компонентов шихты 2, можно представить следующим образом. При использовании в качестве фосфорсодержащего компонента шихты дигидрофосфата аммония одновременно образуются фаза силикофосфатного состава и индивидуальный $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. При использовании H_3PO_4 вначале образуется фаза силикофосфатного состава, которая затем при температуре выше 1300°C , распадается с выделением $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

При повышении содержания диоксида кремния в шихте в расчете на соединение $\text{Na}_3\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (шихта 3), по данным рентгенофазового анализа, до температуры 1200°C обнаруживаются фаза силикофосфатного состава, TiO_2 и SiO_2 . Диоксид кремния находится в форме кристобаллита. При более высоких температурах ($1300\text{--}1400^\circ\text{C}$) диоксид кремния переходит в аморфное состояние и рефлексы на дифрактограмме, относящиеся к SiO_2 , исчезают. В случае использования в качестве фосфорсодержащего компонента фосфорной кислоты исчезновение пиков SiO_2 наблюдается при более низкой температуре (1100°C). Обращает на себя внимание тот факт, что в продуктах взаимодействия компонентов шихты 3 в интервале температур $900\text{--}1400^\circ\text{C}$ не обнаруживается соединение $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ни в случае применения дигидрофосфата аммония, ни при использовании H_3PO_4 .

По данным рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии, структура силикофосфатной фазы, образующейся при термообработке шихты 3, такая же, как и при термообработке шихты 2, т. е. представляет собой твер-

дый раствор замещения. При повышении степени замещения фосфора на кремний наблюдается более высокая термическая устойчивость силикофосфатной фазы. Так, если силикофосфатная фаза, образующаяся при термообработке шихты 2 при температуре выше 1300°C , распадается с выделением $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, то силикофосфатная фаза, полученная при взаимодействии компонентов шихты 3 и содержащая больше SiO_2 , о чем свидетельствует увеличение значений d на рентгенограмме (см. табл. 1), термически устойчива во всем исследованном интервале температур ($900\text{--}1400^{\circ}\text{C}$), т. е. термическая устойчивость силикофосфатной фазы определяется соотношением диоксида кремния и P_2O_5 .

Состав силикофосфатной фазы шихты 3 близок к соединению $\text{Na}_3\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. Других продуктов, кроме незначительной примеси TiO_2 в составе продуктов, полученных при термообработке в интервале температур $1200\text{--}1400^{\circ}\text{C}$, не обнаружено.

Взаимодействие компонентов шихты 4, где P_2O_5 полностью замещен на SiO_2 , протекает через стадию образования промежуточного соединения $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$. Конечным продуктом термообработки шихты 4 является стекло силикатного типа.

Итак, последовательность фазовых превращений, протекающих в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ при нагревании, зависит от природы исходных компонентов, их соотношения и температуры нагрева.

Установлено, что образующаяся в системе фаза силикофосфатного состава представляет собой твердый раствор замещения, термическая устойчивость которой зависит от соотношения диоксида кремния и P_2O_5 .

Литература

1. Hong H. J.-P. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 2. P. 173.
2. Boilot J. P., Salanie J. P., Desplanches G., le Potier D. // Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 1469.
3. Clearfield A., Jerus P., Cotman R. N. // Solid State J. 1981. V. 5. P. 301.
4. Alamo J., Roy R. // J. Amer. Ceram. Soc. 1984. V. 67. № 5. P. 78.
5. Boilot J. P., Collin G., Comes R. // Solid State J. 1983. V. 9-10. № 2. P. 829.
6. Гедровиц Я. Я. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига: Ун-т неорганической химии АН ЛатвССР, 1978, 18 с.
7. JCPDC. International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, 1949-1977.
8. Tarte P., Rulmont A., Merckaert-Ansay // Spectrochim. Acta. 1986. V. 42A. № 9. P. 1009.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
23.VII.1987