

Е. В. Лаевская*, Л. С. Ещенко*, Е. В. Коробко, З. А. Новикова, Х. И. Унал**

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ДИГИДРАТА ОРТОФОСФАТА АЛЮМИНИЯ НА ЕГО ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Введение. При создании электрореологических суспензий (ЭРС) в качестве дисперсной фазы применение находят водосодержащие неорганические соединения [1–5], в которых активатором электрореологического эффекта являются молекулы воды. Определенный интерес представляют фосфаты поливалентных металлов, которые исследовались в качестве дисперсной фазы [6–8]. Согласно [8], основными носителями заряда в кислых фосфатах металлов являются гидратированные протоны, генерируемые в результате диссоциации Р-ОН групп и переноса протона к молекуле воды вдоль линии достаточно сильной водородной связи. Отмечено, что транспорт протонов в объеме вещества обуславливает его протонную проводимость, что и определяет проявление электрореологических свойств. Однако сведения о применении фосфатов металлов, которые составляют обширный класс неорганических соединений, крайне ограничены. В то же время многие гидратированные фосфаты поливалентных металлов могут быть электрореологически активными из-за особого состояния молекул воды (активатора), связанного с влиянием электростатического поля поливалентного катиона и донорно-акцепторных свойств ортофосфатного аниона. Интерес для исследований в качестве дисперсной фазы ЭРС представляют средние фосфаты металлов, в частности фосфат алюминия, который кристаллизуется в виде кристаллогидратов $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ в двух модификациях, является соединением постоянного состава и образует изоморфный ряд с ортофосфатами железа, галлия, индия. Исходя из этого, целью данной работы явилось исследование влияния структуры дигидрата ортофосфата алюминия и, следовательно, состояние молекул H_2O на его электрореологическую активность.

Методика эксперимента. Образцы ортофосфатов алюминия получали кристаллизацией из алюмофосфатных растворов, полученных растворением гидроксида алюминия в фосфорной кислоте, содержащей 70,0 мас.% H_3PO_4 , при температуре 90 °С. Варьируемым параметром при кристаллизации явилось соотношение H_2O к Al_2O_3 , которое составляло 15,8 и 503,0; соотношение P_2O_5 к Al_2O_3 в обоих случаях равнялось 2,9, что соответствовало концентрации P_2O_5 в растворе 380 и 12 г/л соответственно. Кристаллизацию проводили в автоклавах при температуре 100 °С в течение 12 ч. Полученные осадки отфильтровывали на вакуум-фильтре, промывали водой температурой 80–90 °С методом декантации. Степень отмывки контролировали по содержанию P_2O_5 в твердой фазе и промывных водах. Высушенные при 30 °С в сушильном шкафу до постоянной массы образцы анализировали на содержание Al_2O_3 комплексометрическим, P_2O_5 – фотоколориметрическим методами, суть которых описана в [9]. Содержание воды определяли гравиметрическим методом, фазовый состав – с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы Bruker AXS (Германия). Определение формы и размеров частиц осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM – 5610LV». Термический анализ синтезированных продуктов проводили на дериватографе «Paulik-Paulik-Erdey Q-1500». Инфракрасные спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS компании NICOLET (США). Наполнителями для ЭРС служили дигидраты и частично дегидратированные ортофосфаты алюминия. Дегидратацию проводили в интервале температур 50–105 °С в электросушильном шкафу. Порошкообразный ортофосфат алюминия засыпали в чашку Петри тонким слоем и выдерживали при заданной температуре до постоянной массы, после чего просеивали через сито с $d = 0,063$ мм. ЭРС готовили путем

* Белорусский государственный технологический университет, г. Минск.

** Гази Университет, г. Анкара, Турецкая Республика.

растирания наполнителя и трансформаторного масла (добавляли по каплям) в агатовой ступке в течение 1,5–2,0 ч до однородной консистенции. Содержание наполнителя в суспензии составляло 10,0 мас.%. Экспериментальную оценку электрореологической чувствительности суспензий при комнатной температуре проводили на ротационном вискозиметре «Rheotest 2.1». Ток утечки измерялся миллиамперметром М1109 с ценой деления 1 мкА.

Основная часть. Характеристика образцов ортофосфата алюминия, полученных из алюмофосфатных растворов с различной концентрацией по P_2O_5 и степенью отмывки, представлена в табл. 1. Образец № 1 получали из разбавленного алюмофосфатного раствора с концентрацией по P_2O_5 12 г/л, образцы № 2–4 – из концентрированного алюмофосфатного раствора (концентрация P_2O_5 = 380 г/л), при этом степень отмывки для образцов № 2, № 3 и № 4 составляла (в %) 99,9, 85,5 и 76,0 соответственно.

Таблица 1

Химический и фазовый состав полученных ортофосфатов алюминия

Номер образца	Результаты химического анализа, содержание, мас.%			Брутто-состав	Значения межплоскостных расстояний, А	Структура, минералогическое название
	Al_2O_3	P_2O_5	H_2O			
1	31,9	44,4	23,7	$Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 4,2H_2O$	5,36; 4,260; 3,041; 2,914; 2,871; 2,633; 2,438	Орторомбическая, варисцит
2	29,2	40,8	30,0	$Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 5,8H_2O$	6,325; 4,758;	Моноклинная, метаварисцит
3	27,2	41,6	31,2	$Al_2O_3 \cdot 1,1P_2O_5 \cdot 6,5H_2O$	4,552; 3,503;	
4	25,1	42,0	32,8	$Al_2O_3 \cdot 1,2P_2O_5 \cdot 7,4H_2O$	2,705; 2,290; 1,955	

Примечание: образцы высушены при 30 °С до постоянной массы

Как видно из таблицы, в составе образца № 1 присутствует 0,2 моль избыточной H_2O по сравнению со стехиометрическим, равным 4,0 моль H_2O на 1 моль Al_2O_3 , что обусловлено низкой температурой сушки. В образце № 2, по сравнению с образцом № 1, несмотря на одинаковые условия сушки, количество избыточной воды выше и составляет 1,8 моль, по-видимому, за счет отличий в структуре и дисперсности исследуемых фосфатов. Согласно набору межплоскостных расстояний (см. табл. 1) образец № 1 имеет орторомбическую структуру, а образцы № 2–4 – моноклинную. Минералогическое название орторомбической модификации ортофосфата алюминия – варисцит, моноклинной – метаварисцит. Из литературы известно, что варисцит имеет плотную упаковку, в то время как для метаварисцита, согласно [10], характерна слоистая структура. Следовательно, избыточная вода, содержащаяся в образце № 2, может быть локализована в межслоевом пространстве его слоистой структуры.

Анализ размера частиц для варисцита (рис. 1, а) показывает, что в его составе присутствуют как крупные агломераты, так и более мелкие частицы. Последние имеют продолговатую форму, в которой длина превышает толщину. Размер частиц варисцита колеблется от 5 до 200 мкм. Морфологическая картина для метаварисцита иная (рис. 1, б). Количество мелких частиц значительно ниже у метаварисцита по сравнению с варисцитом, на микрофотографии прослеживаются, в основном, крупные частицы неопределенной формы, размер которых достигает 100 мкм.

Присутствие избыточного количества P_2O_5 в составе образцов № 3 и № 4 (табл. 1) связано с наличием на их поверхности окклюзированной фосфорной кислоты, поскольку, как отмечено выше, степень отмывки данных осадков меньше 100%.

Факт образования ортофосфата алюминия с различной структурой в зависимости от концентрации алюмофосфорсодержащих растворов автор [11] объясняет тем, что катион Al^{3+} в растворах фосфорной кислоты образует ряд алюминийфосфорсодержащих комплек-

сов, лигандами в которых могут быть как молекулы воды, так и протонированные ортофосфатные анионы, а также недиссоциированные молекулы H_3PO_4 . С повышением концентрации H_3PO_4 снижается степень ее диссоциации и происходит накопление димеров и более сложных полимеризационных образований. Следовательно, состав и строение алюмофосфорсодержащих комплексов, образующихся в концентрированных и разбавленных растворах, будут существенно отличаться, что и обуславливает формирование кристаллических структур, в которых элементы кристаллической решетки, в том числе и молекулы H_2O , располагаются по-разному. Данное предположение подтверждается строением структуры для орторомбической и моноклинной модификаций [12, 13].

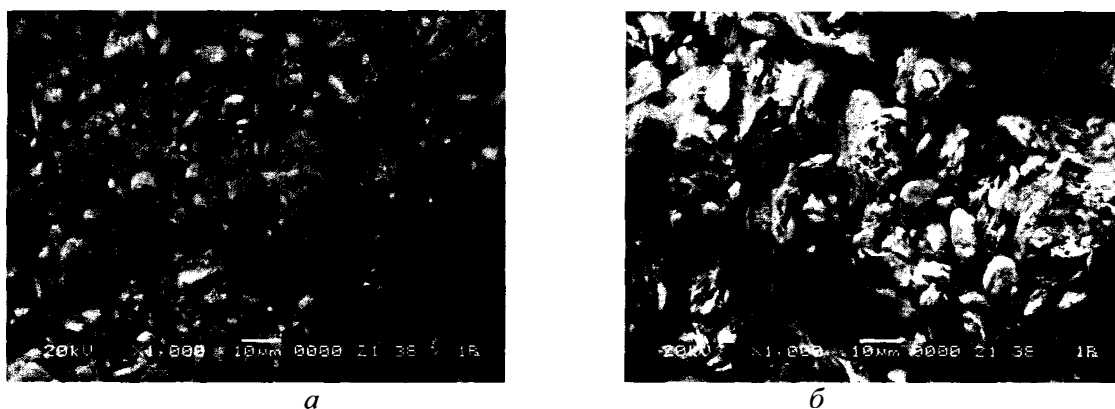


Рис. 1. Микрофотографии образцов № 1 (а) и № 3 (б) дигидратов ортофосфата алюминия ($\times 1000$)

Кристаллические структуры орторомбической и моноклинной модификации дигидрата ортофосфата алюминия состоят из октаэдра $AlO_4(OH)_2$ и PO_4 тетраэдра. Как видно из рис. 2, расположение основных элементов кристаллической решетки варисцита и метаварисцита, а также молекул кристаллогидратной воды отличаются. Так, согласно [14], молекулы воды в варисците располагаются в одном из параллельных слоев кристалла вблизи друг от друга и могут свободно перемещаться внутри кристалла, что делает возможным их выделение без изменения структуры. При дегидратации варисцита происходит изменение координации алюминия в процессе преобразования группировок $AlO_4(H_2O)_2$ в группы $AlPO_4$ без образования новых связей между атомами алюминия и кислорода.

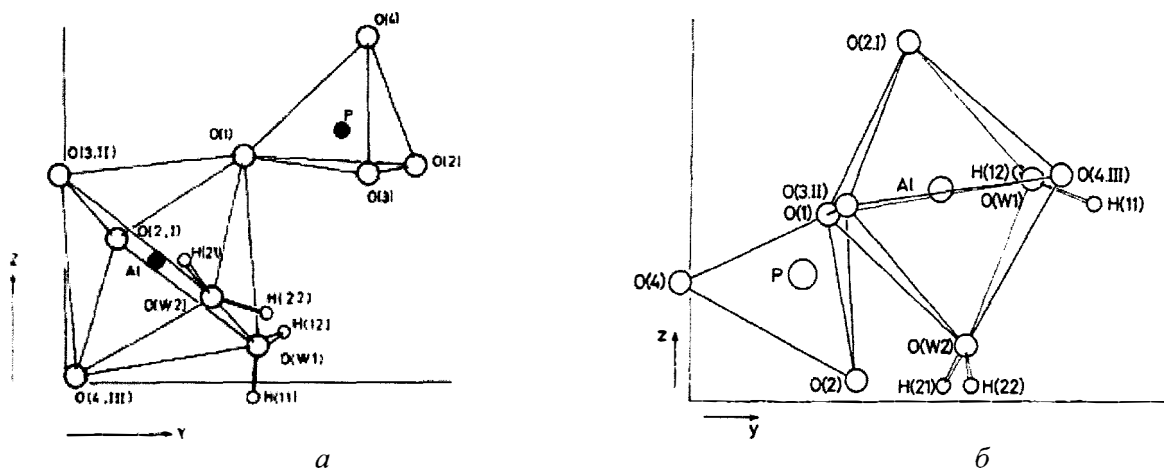


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры орторомбической (а) и моноклинной (б) модификаций дигидрата ортофосфата алюминия [12, 13]

В структуре метаварисцита, согласно [12], две молекулы воды образуют две одиночные и довольно короткие и две более длинные раздвоенные водородные связи с атомами кислорода фосфат-иона. При этом вдоль ребра октаэдра водородная связь отсутствует. В структу-

ре варисцита, как отмечают авторы [13], одинарную водородную связь с атомами кислорода фосфат-иона образуют только три атома водорода. Четвертый атом водорода не участвует в образовании водородной связи. Из сказанного выше следует, что в составе модификаций дигидрата ортофосфата алюминия присутствуют энергетически неравноценные молекулы воды.

На рис. 3 представлена дериватограмма образцов дигидратов ортофосфата алюминия со структурой варисцита и метаварисцита. Согласно ходу кривых ДТА и ДТГ варисцита (рис. 3, *a*), масса образца начинает уменьшаться при температуре выше 80 °С и удаление всей воды происходит одновременно в области эндотермического эффекта в интервале температур 80–250 °С с минимумом при 165 °С, в то время как процесс дегидратации метаварисцита характеризуется двумя эндотермическими эффектами с минимумами при температуре 115 и 180 °С. Потеря массы образцом при 115 °С, согласно ТГ-кривой, соответствует 0,2 моля H_2O и не связана с разрушением кристаллической структуры метаварисцита. Выделение остального количества гидратной воды протекает в интервале температур 140–300 °С. Следовательно, молекулы кристаллогидратной воды в составе метаварисцита имеют более прочную связь, чем в варисците.

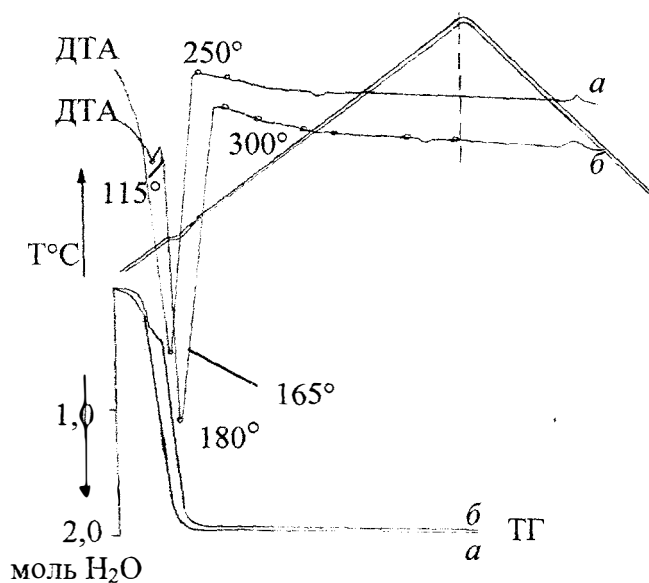


Рис. 3. Дериватограмма варисцита (*a*) и метаварисцита (*б*)

О состоянии воды, а также о наличии водородных связей в составе модификаций ортофосфатов алюминия, можно судить по их ИК-спектрам (рис. 4).

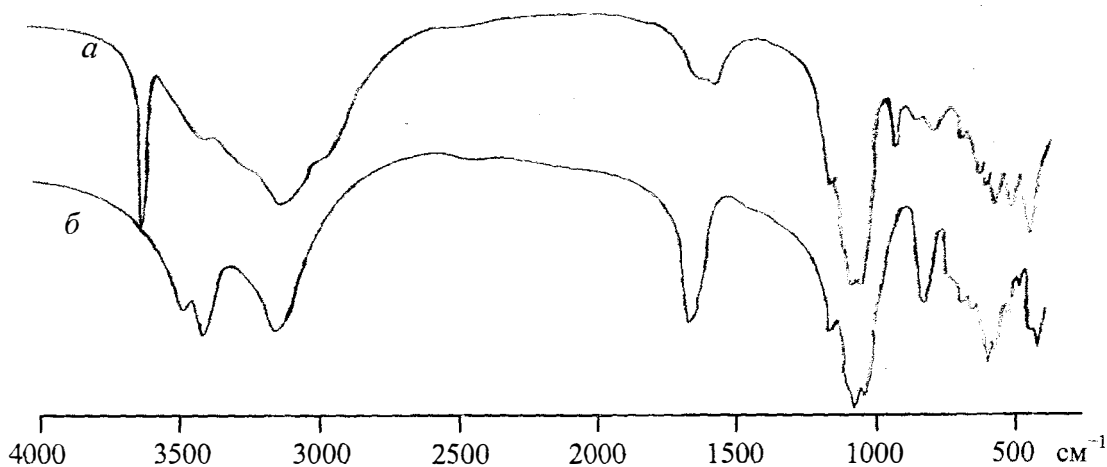


Рис. 4. ИК-спектры образцов варисцита (*a*) и метаварисцита (*б*)

Как видно из рисунка, в спектрах варисцита и метаварисцита в области валентных колебаний ОН-групп наблюдаются три полосы: две полосы с частотами при 3380 и 3100 см⁻¹, характерные для обоих соединений, третья – при 3590 см⁻¹ – для варисцита, при 3460 см⁻¹ – для метаварисцита. Полоса с максимумом при 3590 см⁻¹, согласно [15], соответствует колебаниям гидроксильной группы. Наблюдаемое смещение полос валентных колебаний ОН-групп молекул воды в низкочастотную область свидетельствует о наличии водородных связей в составе данных соединений. Анализ полос деформационных колебаний молекул Н₂О на ИК-спектрах показывает, что для метаварисцита наблюдается интенсивная полоса при 1660 см⁻¹, обусловленная присутствием Н₂О, сохранившей молекулярную индивидуальность, в то время как широкая и размытая полоса в интервале 1500–1700 см⁻¹, характерная для ИК-спектра варисцита, может быть обусловлена специфическим состоянием Н₂О в варисците. На спектрах варисцита и метаварисцита наблюдается расщепление основных полос поглощения тетраэдра РО₄³⁻, проявляющихся в области 1200–900 и 650–400 см⁻¹, что является следствием сильного искажения ортофосфатных групп.

Исходя из комплекса данных, в частности структурных, спектроскопических, термических, ранее определено [10], что одна молекула воды в составе варисцита находится в диссоциированной, а другая – в молекулярной форме, вследствие чего состав варисцита представлен как аквакомплекс типа [Al(OH)(H₂O)]HPO₄. Состояние воды в метаварисците существенно отличается, что связано с его слоистым строением. Как отмечено в [10], для структуры метаварисцита может быть характерно наличие группировок Al³⁺...H₂O...PO₃, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и строением структуры.

На основании синтезированных образцов были наработаны наполнители для ЭРС, условия получения и химический состав которых представлен в табл. 2. Для выбора температуры дегидратации использовали данные термического и термогравиметрического анализа. Критерием оценки электрореологической активности суспензий, характеризующим степень структурирования частиц дисперсной фазы в электрическом поле, является относительное увеличение напряжения сдвига $\tau_E/\tau_{E=0}$ в зависимости от напряженности электрического поля.

Таблица 2

Состав наполнителей на основе дигидратов ортофосфата алюминия для электрореологических суспензий

Номер образца	Температура термообработки, °С	Номер наполнителя	Брутто-состав наполнителя
1	90	1	Al ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅ ·1,2H ₂ O
2	70	2	Al ₂ O ₃ ·1,0P ₂ O ₅ ·4,4H ₂ O
	90	3	Al ₂ O ₃ ·1,0P ₂ O ₅ ·1,4H ₂ O
3	70	4	Al ₂ O ₃ ·1,1P ₂ O ₅ ·4,7H ₂ O
	90	5	Al ₂ O ₃ ·1,1P ₂ O ₅ ·1,3H ₂ O
4	50	6	Al ₂ O ₃ ·1,2P ₂ O ₅ ·4,3H ₂ O
	85	7	Al ₂ O ₃ ·1,2P ₂ O ₅ ·1,9H ₂ O
	90	8	Al ₂ O ₃ ·1,2P ₂ O ₅ ·1,2H ₂ O
	105	9	Al ₂ O ₃ ·1,2P ₂ O ₅ ·0,5H ₂ O

Примечание: состав образцов соответствует табл. 1

По результатам исследований активность ЭРС, содержащих в качестве дисперсной фазы наполнители № 2 и 3, значительно выше, чем у ЭРС на основе наполнителя № 1 (рис. 5).

Так, значение электрореологической активности для суспензии с наполнителем № 1 на основе варисцита при напряженности электрического поля $E = 3,5$ кВ/мм составляет $\tau_E/\tau_{E=0} = 8$, в то время как для наполнителем № 3 на основе метаварисцита $\tau_E/\tau_{E=0} = 47$, несмотря на практически одинаковое количество воды (1,2 и 1,4 моль соответственно). Такое поведение

ЭРС на основе варисцита и метаварисцита под действием постоянного электрического поля может быть связано с различной концентрацией носителей заряда, которая зависит от степени протонизации протонсодержащих группировок. В свою очередь степень протонизации определяется энергетическим состоянием молекул H_2O в структурах варисцита и метаварисцита, которое, как показано выше, отличается. Участие двух молекул воды в образовании водородных связей с кислородом ортофосфатного аниона (в случае метаварисцита) предопределяет отщепление протона в результате диссоциации групп $H...OPO_3$ и переноса протона вдоль линии водородной связи. Помимо этого, на величину электрореологической активности влияет подвижность носителей заряда. Для варисцита, как отмечено выше, характерна плотная упаковка, в результате чего подвижность протонов и скорость их переноса на дальние расстояния в объеме вещества, скорее всего, будет меньше, чем в слоистой структуре метаварисцита.

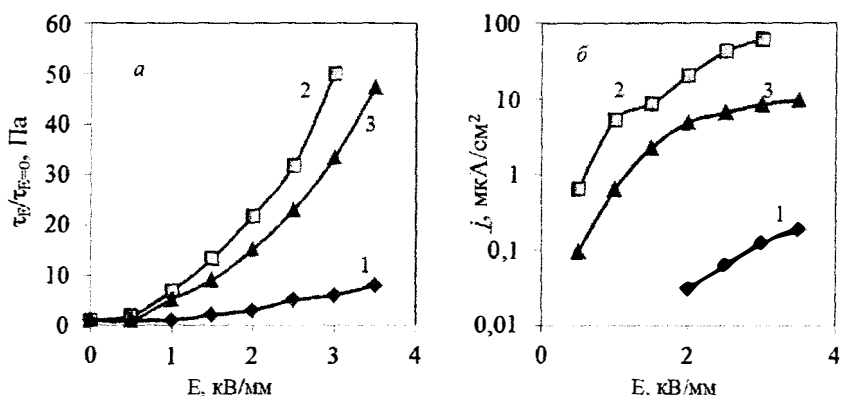


Рис. 5. Зависимость ЭР-активности $\tau_E/\tau_{E=0}$ (а) и плотности тока j (б) от напряженности электрического поля суспензий на основе диглидратов ортофосфата алюминия. Скорость сдвига $\gamma = 17,2 \text{ с}^{-1}$, концентрация наполнителя $C = 10,0 \text{ мас.}\%$, $\tau_{E=0} = 2,8 \text{ Па}$; 1–3 – суспензии на основе наполнителя № 1–3 соответственно (см. табл. 2)

Для ЭРС на основе метаварисцита, содержащего различное количество кристаллогидратной воды (наполнители № 3–9), значение электрореологической активности находится практически на одном уровне 45–50 (рис. 5 и 6). Для ЭРС на основе наполнителей № 2, № 4 (на рисунке не представлен) и № 6, содержащих более чем 4,0 моль H_2O на 1 моль Al_2O_3 , при повышении напряженности электрического поля наблюдается «пробой», что может быть связано с перемещением избытка воды в места межчастичных контактов, что препятствует дальнейшему повышению электрореологического эффекта, о чем свидетельствует также величина плотности тока утечки, равная 70, 60 и 46 соответственно (рис. 5, б и 6, б).

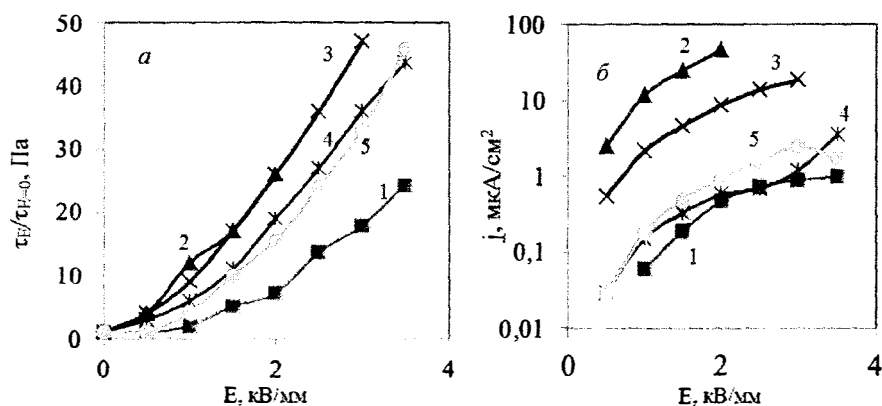


Рис. 6. Зависимость ЭР-активности $\tau_E/\tau_{E=0}$ (а) и плотности тока j (б) от напряженности электрического поля суспензий на основе метаварисцита, модифицированного фосфорной кислотой. Скорость сдвига $\gamma = 17,2 \text{ с}^{-1}$, концентрация наполнителя $C = 10,0 \text{ мас.}\%$, $\tau_{E=0} = 2,8 \text{ Па}$; 1–5 – суспензии на основе наполнителей № 5–9 соответственно (см. табл. 2)

Напряжение сдвига суспензии на основе наполнителя № 5, содержащего 0,1 моль окклюзированной фосфорной кислоты в пересчете на P_2O_5 и 1,3 моль H_2O , увеличивается в 26 раз в электрическом поле напряженностью $E = 3.5$ кВ/мм (рис. 6, а, кривая 1). Снижение ЭР-активности по сравнению с суспензией на основе наполнителя № 3, содержащего примерно такое же количество H_2O , у которой $\tau_E/\tau_{E=0} = 48$ (рис. 5, а, кривая 3), может быть связано с изменением свойств поверхности из-за присутствия молекул H_3PO_4 .

Заключение. Из комплекса полученных экспериментальных и известных литературных данных следует, что молекулы воды, входящие в состав метаварисцита, образуют протонсодержащие группировки, которые могут диссоциировать под действием электрического поля с образованием подвижных протонов, способных перемещаться по линии водородной связи. Помимо этого, благодаря слоистой структуре метаварисцита, скорее всего, создаются предпосылки для перемещения протонов на дальнейшее расстояние из-за наличия дополнительных путей переноса. Таким образом, при определении критерия выбора вещества, способного проявлять высокую ЭР-активность, необходимо руководствоваться не только его химическим составом, количеством и формой связи активатора, свойствами катиона и аниона, а также структурой вещества.

Литература

1. Коробко Е. В. Электрореологические свойства жидкостей на основе нанокomпозитов в системе SiO_2-TiO_2 // 25 симпозиум по реологии: программа и материалы конф., г. Осташков, 5–10 сентября 2010 г. Реологическое общество им. Г. В. Виноградова. Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 2010. С. 138–139.
2. Espin M. J, Delgado J. Z, Plochanski J.Z. Effect of Additives and Measurement Procedure on the Electrorheology of Hematite/Silicone Oil Suspensions // *Rheologica Acta*. 2006. Vol. 45. Pp. 865–876.
3. Liao Fu-Hui. Preparation, crystal structure and electrorheological performance of nano-sized particle materials containing ZrO_2 // *Journal of Solid State Chemistry*. 2003. Vol. 176. Pp. 273–278.
4. Бедик Н. А. Структурно-реологические свойства термоустойчивых электрочувствительных суспензий на основе высокодисперсных гидратированных оксидов алюминия и хрома: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2012. – 30 с.
5. Wang Bao-Xiang. Titanium oxide nanoparticle modified with chromium ion and its giant electrorheological activity // *Composite Science and Technology*. 2007. Vol. 67. Pp. 3031–3038.
6. Lapko K. N., Makatun V. N., Ugolev I. I. Proton structure of crystalline aluminium dihydrotripolyphosphate dihydrate // *Zh. Neorg. Khim.* 1980. Vol. 6. Pp. 1688–1691.
7. Ugolev I. I., Potapovich A. K., Makatun V. N. State and dynamics of water in polycrystalline dehydrates of aluminium phosphates // *Dokl. Akad. Nauk BSSR*. 1977. Vol. 3. Pp. 232–235.
8. Makatun V. N., Lapko K. N., Matsepuro A. D., Tikavyi V. F. Characteristics of charge transport in the disperse phase of electrorheological suspensions // *J. of Engineering Physics and Thermophysics*. 1983. Vol. 45, No. 4. Pp. 1138–1142.
9. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ. М.: Химия, 1966. – 976 с.
10. Ещенко Л. С. Исследование способов получения трехзамещенных фосфатов железа, алюминия и продуктов их дегидратации: дис. ... канд. техн. наук. Минск, 1973. – 175 с.
11. Kniep R. Orthophosphate im Dreistoffsystem $Al_2O_3-P_2O_5-H_2O$ // *Angew. Chem*. 1986. S. 520–529.
12. Kniep R. Metavariscite – a redetermination of its crystal structure // *Acta Cryst.* 1973. Bd. 29. S. 2292–2294.
13. Kniep R., Mootz D., Vegas A. Variscite // *Acta Cryst.* 1977. Bd. 33. S. 263–265.

14. D'Yvoire F. B. Etude des phosphates aluminium et de fer trivalent. Les or-thophosphate monometalliques // Bull. Soc. Chim. France. 1961. No. 12. Pp. 2277–2290.

15. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. – 415 с.