

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.47.546.742.546.28+54.05+543.57+548.735.4

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ
И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА
 $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ СО СТРУКТУРОЙ ВИЛЛЕМИТА

© 2020 г. И. В. Иванова^a, Н. А. Зайцева^{a, b, *}, Р. Ф. Самигуллина^a,
И. В. Бакланова^a, М. В. Ротермель^a

^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

^bУральский государственный горный университет, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144 Россия

*e-mail natalzay@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.04.2020 г.

После доработки 30.05.2020 г.

Принята к публикации 01.06.2020 г.

Установлено, что изоморфная емкость твердого раствора $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ со структурой виллемита составляет 15 мол. % Ni. Параметры элементарных ячеек образцов $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ в области гомогенности твердого раствора практически не зависят от количества допанта x и близки к значениям для недопированного Zn_2SiO_4 . Показано, что температура плавления $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ уменьшается с ростом x от 1512°C для $x = 0$ до 1455°C для $x = 0.15$. Спектр поглощения в ультрафиолетовой и видимой области и цветовые координаты $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ соответствуют синей гамме, интенсивность окраски пигмента увеличивается с ростом содержания никеля.

Ключевые слова: виллемит, твердый раствор замещения, кристаллохимические свойства, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X20100104

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы замещения на основе виллемита Zn_2SiO_4 находят применение как оптические материалы – кристаллофосфоры при допировании марганцем [1–3] и керамические пигменты при допировании кобальтом [4–6]. Оптические свойства этих твердых растворов, а также химическая и термическая устойчивость виллемитной матрицы и ее толерантность к различным ионам-допантам открывают перспективу дальнейших исследований твердых растворов $Zn_{2-2x}M_{2x}SiO_4$ [7–14]. Одно из таких актуальных направлений – получение и исследование никельзамещенного виллемита в качестве пигмента специального назначения синей гаммы [14–16], обладающего термической и химической устойчивостью.

Однако в цитируемых работах открытыми остаются вопросы изоморфной емкости твердого раствора $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$, его кристаллохимических, термических и даже пигментных свойств. Так, авторы [10–12] относят цвет силикатов никеля-цинка к синей гамме, в работе [15] их цвет обозначен как зеленый и сине-зеленый, а в работе [16] – как желтый. Анализ этих публикаций выявил, что авторы получили неоднородные об-

разцы, содержащие как целевой, так и промежуточные продукты реакции – неорганические и органические исходные реагенты. Протяженность твердого раствора $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ также не установлена, поскольку авторы работ [11, 12, 14] получали лишь единичные образцы с различным содержанием никеля, а исследование серии образцов выявило их неоднородность при любой концентрации допанта [15]. Подводя итог имеющимся литературным данным, можно отметить как ненадежность полученных сведений, так и отсутствие систематического и комплексного подхода к синтезу, аттестации и исследованию свойств $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$.

Вследствие этого целью настоящей работы является установление основных факторов, определяющих дальнейшее практическое использование твердого раствора $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$, а именно: установление изоморфной емкости твердого раствора, исследование его кристаллохимических, термических и пигментных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы твердого раствора $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ были приготовлены золь-гель методом. В качестве исход-

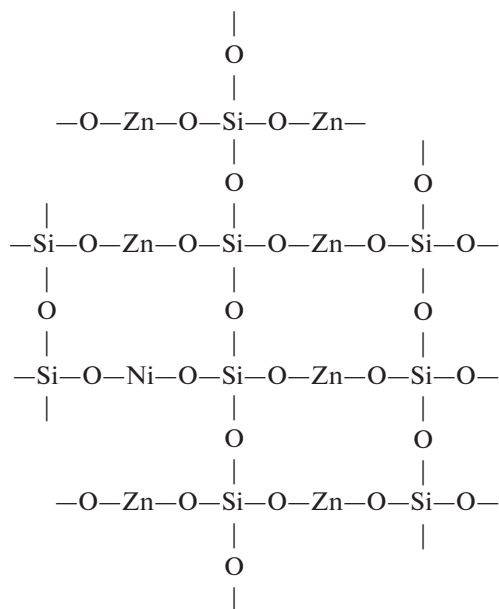
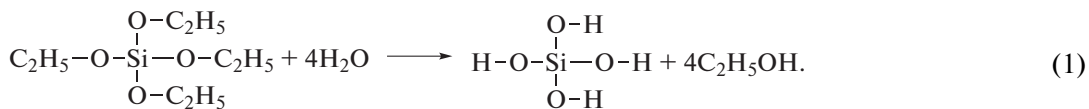


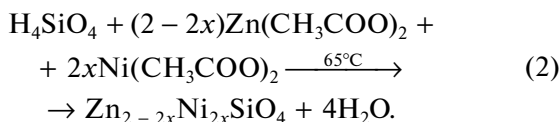
Рис. 1. Фрагмент структуры геля $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$.

ных реактивов использовали $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и $Si(C_2H_5O)_4$ (ТЭОС) квалификации “ч. д. а.”. Первым этапом синтеза было

проведение гидролиза соответствующего количества $Si(C_2H_5O)_4$ в течение 30 мин при соотношении $H_2O : TЭОС = 1 : 1$ по реакции:



Следующим шагом было приготовление спиртовых растворов ацетатов цинка и никеля, для этого соли металлов в стехиометрических количествах растворяли в 100 мл этилового спирта. Навески реактивов рассчитывали на 10 г образца твердого раствора. Например, для получения состава $Zn_{1,9}Ni_{0,1}SiO_4$ в 100 мл этилового спирта растворяли 18.7697 г $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и 1.1197 г $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, смешивали подготовленные растворы ацетатов металлов и гидролизованного ТЭОС (8.75 мл) и проводили гидролиз по реакции:



В полученном прекурсор процесс гелеобразования протекал в течение 2 ч при постоянном перемешивании и температуре $65^\circ C$. Наличие в системе растворов солей металлов в этиловом спирте приводило к замедлению реакции поликонденсации и к более равномерному распределению катио-

нов в образующемся геле. Схематичное изображение фрагмента структуры образующегося геля представлено на рис. 1.

Полученный гель ступенчато отжигали при температурах $450-1050^\circ C$ в течение 10 ч на каждой ступени с промежуточными перетирами (рис. 2).

Фазовый состав образцов контролировали рентгенографически (Shimadzu, CuK_α -излучение, $2\theta = 10^\circ-60^\circ$, шаг сканирования 0.02°), сопоставляя данные РФА с рентгенометрическими характеристиками исходных оксидов и возможных промежуточных фаз (база порошковых стандартов PDF2, ICDD USA, release 2009). Температуры плавления устанавливали методом дифференциального термического анализа в атмосфере воздуха в режиме нагрева на термоанализаторе Setsys Evolution (Setaram). Цветометрический анализ проводили при помощи зеркальной фотокамеры Olympus e-420 (температура источника света 5400 К; ISO = 200; параметры световой камеры Д × Ш × В = 35 × 25 × 32 см) и программы PhotoImpact 12, а также при помощи калибратора монито-

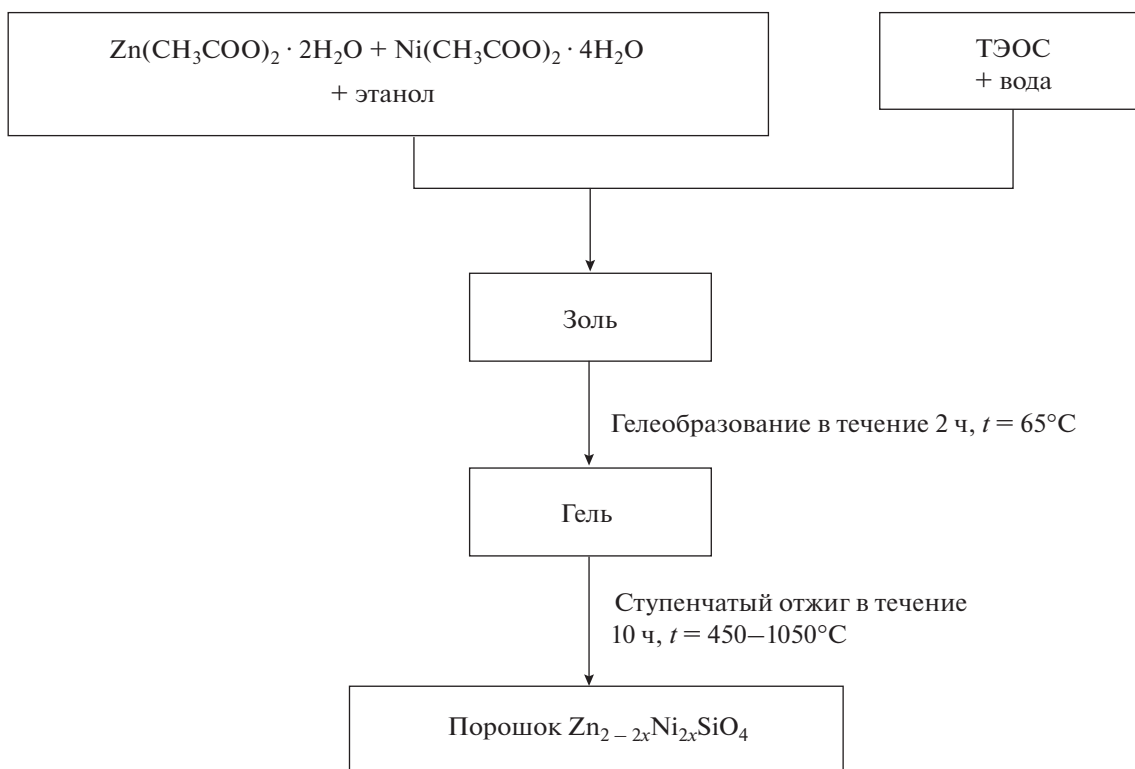


Рис. 2. Схема золь-гель метода получения $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$.

ров One-EyePro. Результаты цветометрии приведены в системе цветowych координат RGB. Спектры UV-Vis были сняты в интервале 190–900 нм на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu), стандарт – $BaSO_4$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения протяженности твердого раствора $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ были синтезированы образцы с содержанием никеля $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$. Мониторинг их фазового состава проводили на каждом этапе термообработки. Последовательность фазообразования при ступенчатом отжиге прекурсора показана на рис. 3 на примере образца $Zn_{1.9}Ni_{0.1}SiO_4$. Структура виллемита начинает формироваться уже при $450^\circ C$, это видно по двум основным дифракционным максимумам на рентгенограмме. Рентгенофазовый анализ показал, что в интервале температур $450–820^\circ C$ наряду с фазой виллемита ($\alpha-Zn_2SiO_4$) на рентгенограмме присутствуют максимумы дифракции метастабильной модификации ортосиликата цинка $\beta-Zn_2SiO_4$ и ZnO . Важно отметить, что образование метастабильной фазы на основе $\beta-Zn_2SiO_4$ в интервале температур $450–850^\circ C$ отмечено при использовании синтетических методов “мягкой химии” для получения силиката цинка [2] и твердых растворов на его основе [12].

Образование фазы $Zn_{1-x}M_xO$ [16–18] со структурой оксида цинка как части процесса фазообразования при синтезе $Zn_{2-2x}M_{2x}SiO_4$ наблюдалось при допировании виллемита марганцем [19]. При повышении температуры отжига до $1000^\circ C$ интенсивность дифракционных максимумов виллемита возрастает, а после отжига при $1050^\circ C$, по данным РФА, образец становится однофазным. Такой же режим термической обработки был применен для всех синтезируемых образцов. Их итоговые рентгенограммы приведены на рис. 4.

Поскольку Zn_2SiO_4 и Ni_2SiO_4 кристаллизуются в разных кристаллических структурах (виллемита и оливина [20] соответственно), образование непрерывного твердого раствора между ними маловероятно. Действительно, анализ дифрактограмм показал, что протяженность твердого раствора $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ со структурой виллемита составляет 15 мол. % никеля, так как на рентгенограммах $Zn_{1.6}Ni_{0.4}SiO_4$ наряду с рефлексами фазы виллемита регистрируются посторонние рефлексы (рис. 4).

Для всех составов из области гомогенности твердого раствора были получены экспериментальные и рассчитанные рентгенограммы и разностные кривые, свидетельствующие об однофазности образцов (в качестве примера на рис. 5 приведены данные для $Zn_{1.7}Ni_{0.3}SiO_4$). Расчет па-

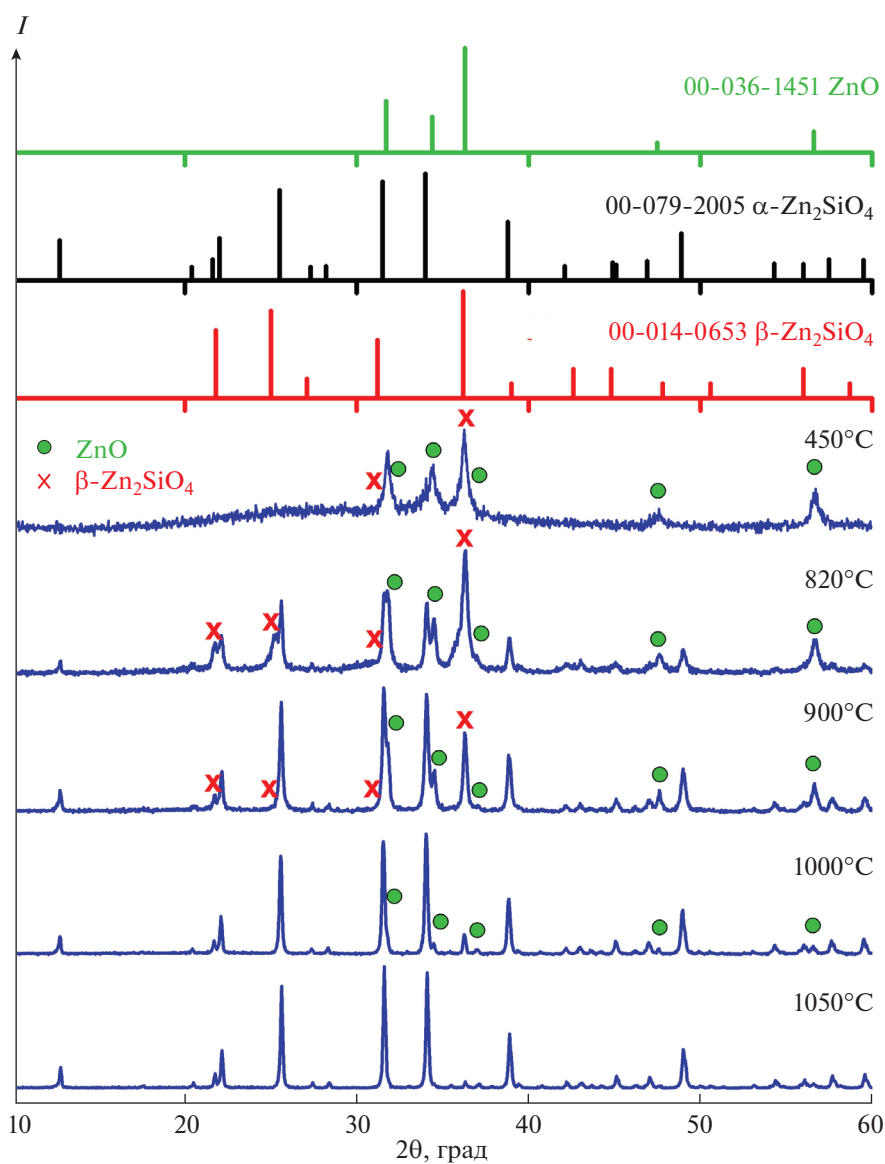


Рис. 3. Рентгенограммы образца $Zn_{1.9}Ni_{0.1}SiO_4$, отожженного при различных температурах.

раметров элементарных ячеек был проведен методом полнопрофильного анализа дифрактограмм (метод Ритвельда), его результаты приведе-

ны в табл. 1. Параметры элементарной ячейки $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ при комнатной температуре остаются практически неизменными с увеличением

Таблица 1. Кристаллохимические параметры элементарных ячеек при комнатной температуре и температуры плавления ($t_{пл}$) твердого раствора $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$

Параметр	Состав образца			
	Zn_2SiO_4	$Zn_{1.9}Ni_{0.1}SiO_4$	$Zn_{1.8}Ni_{0.2}SiO_4$	$Zn_{1.7}Ni_{0.3}SiO_4$
$a, \text{Å}$	13.92(8)	13.91(8)	13.91(4)	13.90(8)
$c, \text{Å}$	9.30(2)	9.30(6)	9.31(0)	9.31(4)
$V, \text{Å}^3$	1562.(9)	1561.(5)	1560.(9)	1560.(3)
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	1512 ± 2	1492 ± 2	1466 ± 2	1455 ± 2

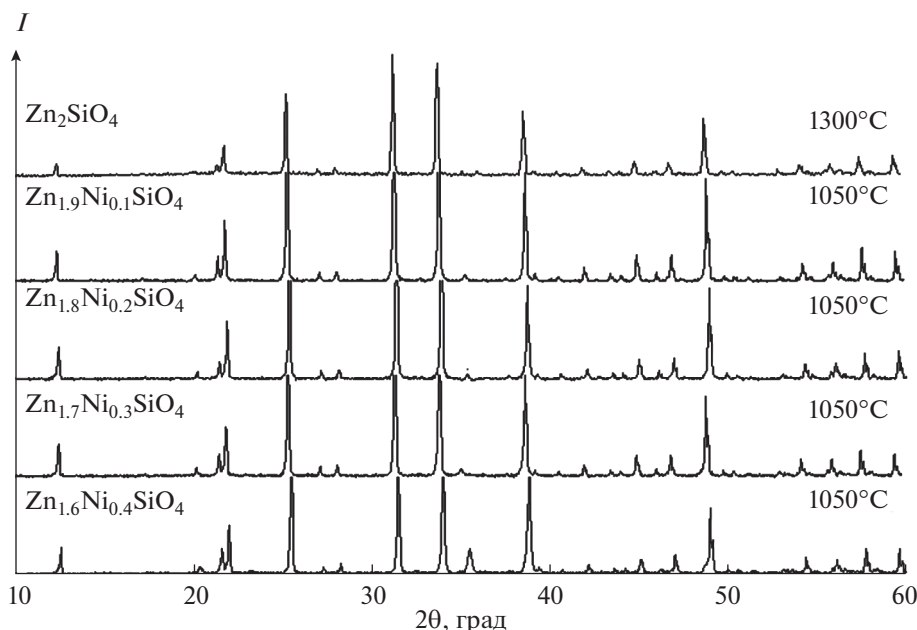


Рис. 4. Рентгенограммы образцов состава $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$.

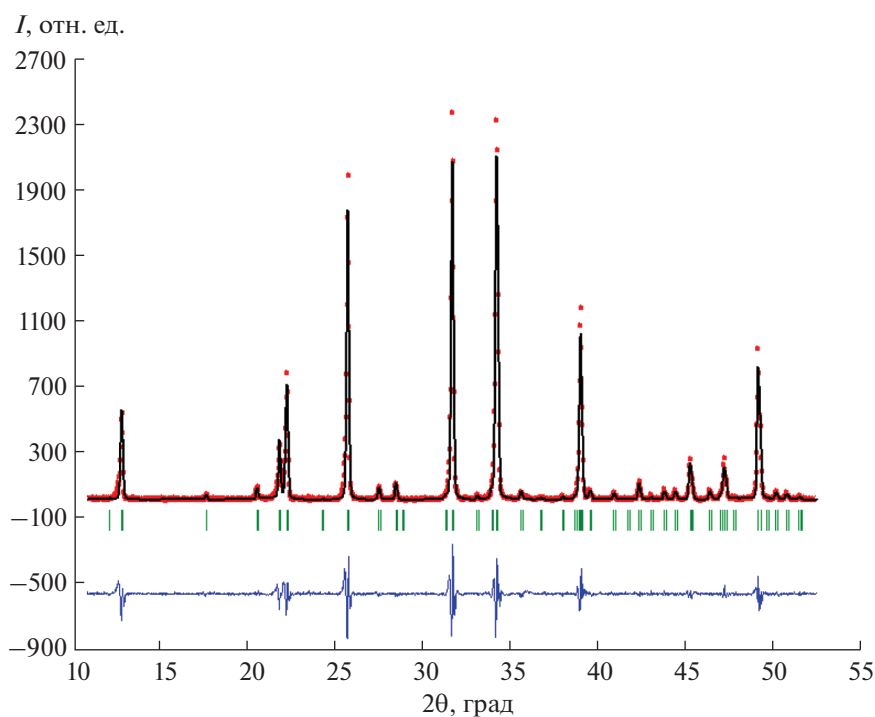


Рис. 5. Измеренная, рассчитанная и разностная рентгенограммы образца $Zn_{1.7}Ni_{0.3}SiO_4$.

концентрации допанта. Так, изменение объема элементарной ячейки при максимальной концентрации никеля составляет 0.13%.

Для установления влияния допирования на температуру плавления $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ были исследованы образцы с $x = 0.05, 0.10$ и 0.15 . Показа-

но, что температуры плавления образцов существенно уменьшаются с ростом x (табл. 1).

Полученные однофазные образцы имели одинаковую синюю окраску, насыщенность которой увеличивалась с ростом концентрации никеля. При определении цветовых координат образцов

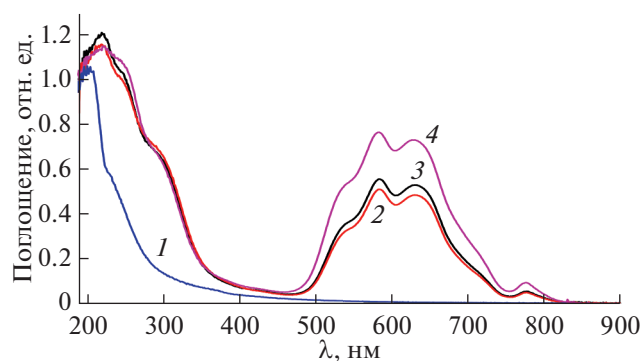


Рис. 6. Спектры поглощения UV-Vis $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$: $x = 0$ (1); 0.05 (2); 0.10 (3); 0.15 (4).

твердого раствора $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ оптическим методом установлено, что в цветовом пространстве RGB #2921c2 окраска $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ состоит из 16.1% красного, 12.9% зеленого и 76.1% синего, цветовое насыщение 70.9%. Полученный нами результат – установленная синяя окраска силикатов никеля-цинка – совпадает с данными работ [11, 12], в которых авторам также удалось получить однофазные образцы. Описанная в [16] желтая окраска $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ наблюдалась в процессе синтеза у высушенного геля, который после прокаливании при температурах до 1000°C изменил цвет на зеленый, как в работе [15]. Переход окраски в синюю наблюдался после отжига при 1000–1050°C.

Оптические спектры поглощения $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ в диапазоне волн от ультрафиолетового до инфракрасного излучения представлены на рис. 6. Край полосы поглощения твердых растворов претерпевает смещение в длинноволновую область относительно недопированного Zn_2SiO_4 . Ширина запрещенной зоны при допировании никелем уменьшается, при этом количество допанта не сказывается на величине запрещенной зоны: для Zn_2SiO_4 она равна 5.40 эВ, для $Zn_{1.7}Ni_{0.3}SiO_4$, $Zn_{1.8}Ni_{0.2}SiO_4$ и $Zn_{1.9}Ni_{0.1}SiO_4$ – примерно 4.15 эВ.

В УФ-диапазоне регистрируется полоса поглощения с максимумом ~250 нм, связанная с переносом заряда металл–кислород. Полосы в видимом диапазоне с максимумами при ~540, 584, 631 и 777 нм относятся к переходам из основного состояния ${}^3T_1({}^3F)$ иона Ni^{2+} в тетраэдрическом окружении в возбужденные состояния ${}^1T_2({}^1G)$, ${}^3T_1({}^3P)$ и ${}^1T_{2g} + {}^1E({}^1D)$ соответственно [21]. Переход ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ дает два максимума в спектрах поглощения – при 584 и 631 нм. Такое расщепление возбужденного состояния на две компоненты происходит вследствие понижения симметрии ($T_d \rightarrow S_4$) [21]. Спектры поглощения также свидетельствуют о синей окраске образцов,

что согласуется с их визуальным и цветометрическим анализом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что твердый раствор $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ ограничен составом $Zn_{1.7}Ni_{0.3}SiO_4$ ($x = 0.15$). Параметры элементарной ячейки в области гомогенности твердого раствора практически не зависят от концентрации никеля. Температуры плавления $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ существенно уменьшаются с ростом x – от 1512°C для $x = 0$ до 1455°C для $x = 0.15$. Цветовые координаты пигмента $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ составляют 16.1% красного, 12.9% зеленого и 76.1% голубого, цветовое насыщение 70.9% в цветовом пространстве RGB #2921c2, что соответствует синей цветовой окраске. Интенсивность окраски увеличивается с ростом значения x . Ширина запрещенной зоны виллемита при допировании никелем уменьшается от 5.40 до ~4.15 эВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00189.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krasnenko T.I., Enyashin A.N., Zaitseva N.A. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 820. P. 153121. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153129>
2. Takesue M., Hayashi H., Smith R.L. // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2009. V. 55. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2009.09.001>
3. Omri K., Lemine O.M., El Mir L. // J. Ceram. Int. 2017. V. 43. № 8. P. 6585. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.091>
4. Fores A., Liusar M., Badenes J.A. et al. // Green Chem. 2000. V. 2. P. 93. <https://doi.org/10.1039/B000748J>
5. Llusar M., Fores A., Badenes J.A. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. № 8. P. 1121. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00295-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00295-8)
6. Ozel E., Yurdakul H., Turan S. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. № 16. P. 3319. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.013>
7. Zaitseva N.A., Krasnenko T.I., Onufrieva T.A., Samigullina R.F. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 2. P. 168. [Зайцева Н.А., Красненко Т.И., Онуфриева Т.А., Самигуллина Р.Ф. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 17310.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617020218>
8. Zhang Q.Y., Pita K., Ye W., Que W.X. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 351. № 3–4. P. 163. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01370-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01370-7)

9. *Ping Y., Meng K.L., Chun F.S. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2004. V. 7. № 2. P. 268.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2003.11.016>
10. *Babu B.Ch., Buddhudu S.* // *Ind. J. Phys.* 2014. V. 88. № 6. P. 631.
<https://doi.org/10.1007/s12648-014-0455-0>
11. *Babu B.Ch., Kumar K.N., Rudramadevia B.H. et al.* // *Ferroel. Lett. Sect.* 2014. V. 38. P. 28.
<https://doi.org/10.1080/07315171.2014.908682>
12. *Chandrappa G.T., Ghosh S., Patil K.C.* // *J. Mater. Synth. Process.* 1999. V. 7. № 5. P. 273.
<https://doi.org/10.1023/A:1021816803246>
13. *Yang P., Lu M.K., Song C.F. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2002. V. 5. № 7. P. 482.
[https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(02\)00456-2](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(02)00456-2)
14. *Krsmanovic R.M., Antic Z., Mitric M. et al.* // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2011. V. 104. № 1. P. 483.
<https://doi.org/10.1007/s00339-011-6291-6>
15. *Maslennikova G.N., Glebycheva A.I., Fomina N.P.* // *Glass Ceram.* 1974. V. 31. № 8. P. 562. [*Масленникова Г.Н., Глебычева А.И., Фомина Н.П.* // *Стекло и керамика.* 1974. Т. 31. № 8. С. 23.]
<https://doi.org/10.1007/BF00676805>
16. *Lavat A.E., Gayo G.X.* // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 8. P. 11947.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.031>
17. *Bates C.H., White W.B., Roy R.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. V. 28. № 2. P. 397.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80318-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80318-4)
18. *Gyrdasova O.I., Krasil'nikov V.N., Shalaeva E.V. et al.* // *Dokl. Chem.* 2010. V. 434. № 1. P. 211. [*Гырдаасова О.И., Красильников В.Н., Шалаева Е.В. и др.* // *Докл. АН.* 2010. Т. 434. № 1. С. 56.]
<https://doi.org/10.1134/S0012500810090016>
19. *Zaitseva N.A., Onufrieva T.A., Barykina J.A. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 209. P. 107.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.071>
20. *Tamada O., Fujino K., Sasaki S.* // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 1983. V. 39. № 6. P. 692.
<https://doi.org/10.1107/S0108768183003250>
21. *Zannoni E., Cavalli E., Toncelli A. et al.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1999. V. 60. P. 449.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00314-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00314-X)