

УДК 546.06

Е. В. Макарова*, О. П. Баринава**, О. О. Васильков, И. М. Ермаченков, А.В. Хомяков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

* e-mail: elena-v-m1@yandex.ru** e-mail: opbar@rambler.ru

СИНТЕЗ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ДВОЙНОГО ОРТОСИЛИКАТА ЦИНКА-КОБАЛЬТА СО СТРУКТУРОЙ ВИЛЛЕМИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Аннотация

Методом спонтанной кристаллизации синтезированы ортосиликаты цинка-кобальта состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$. Установлено, что $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ кристаллизуется в структурном типе виллемита, пространственная группа $R\bar{3}^- (C_{3i}^2)$. Исследованы спектры диффузного отражения в диапазоне от 300 нм до 1100 нм $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ (где $x = 0,04, 0,2, 0,4, 1,0$), установлено наличие полосы поглощения в области 450-650 нм.

Ключевые слова: силикаты кобальта-цинка, спонтанная кристаллизация, кобальтсодержащий виллемит, спектры диффузного отражения, голубые и синие пигменты.

Легированные ортосиликаты цинка со структурой виллемита благодаря сочетанию физико-химических свойств находят применение в качестве люминофоров (при легировании Eu^{3+} , Mn^{2+} , Tb^{3+} , Ce^{3+}), стеклокерамических и диэлектрических материалов, а также керамических пигментов с высокой температурной стабильностью [1-3]. Интерес представляют виллемитовые голубые и синие пигменты для керамической промышленности. Традиционно для этих целей используют соединения, содержащие ионы кобальта. К настоящему времени известны различные варианты матриц для получения пигментов голубых и синих цветов: Co_2SiO_4 (оливин), $(\text{Co}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$ (виллемит) и кобальтовые шпинели CoAl_2O_4 , Co_2SnO_4 , $(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ [1]. Оптимизация состава синих пигментов вызвана высокой стоимостью кобальта и трудоёмкостью их получения. Сопоставление известных пигментов синего цвета показало, что наименьшую концентрацию кобальта имеют пигменты на основе кобальтсодержащего виллемита $(\text{Co}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$. Так например, по данным авторов [1, 2] в ряду пигментов Co_2SiO_4 , $\text{Co}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,05}\text{Zn}_{1,95}\text{SiO}_4$ содержание кобальта уменьшается (56,1 %, 27,7 %, 1,3 % соответственно). Эффективность виллемитового синего пигмента обуславливает перспективность синтеза двойного ортосиликата цинка-кобальта и исследования его оптических свойств. В настоящее время его получают методом твердофазного, золь-гель и гидротермального синтеза [3, 4, 5].

Целью настоящей работы является синтез кристаллических порошков сложного ортосиликата цинка-кобальта $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ спонтанной кристаллизацией и исследование их спектральных характеристик.

Двойной ортосиликат цинка-кобальта со структурой виллемита получали методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Исходными компонентами служили оксид кобальта CoO (II марки «чда» (ГОСТ 4467-79), оксид цинка ZnO марки

«ч» (ГОСТ 6-10262-73), оксид кремния SiO_2 марки «ч» (ГОСТ 9428-73).

Физико-химические свойства кристаллических порошков $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ определяли: - фазовый состав - методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha=1.5418 \text{ \AA}$, никелевый фильтр); - гранулометрический состав – на лазерном анализаторе размера частиц Mastersizer micro фирмы Malvern Instruments); - морфологию и размер синтезированных порошков $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ – на электронном микроскопе (Jeol JSM-6510LV), оптических микроскопах АЛЬТАМИ МЕТ 1М, МИН-8;- спектры диффузного отражения – с использованием спектрофотометрического комплекса Ocean Optics (UV/VIS).

Спонтанную кристаллизацию проводили на компактированных образцах в муфельной печи марки SNOL 8.2/1100 при температуре 950 °С, времени выдержки 2 часа и охлаждении до температуры 20 °С в режиме остывающей печи.

Обсуждение результатов. По данным рентгенофазового анализа синтезированные раствор-расплавным методом кристаллические порошки $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ (при $x=$ от 0,02 до $x=1$) идентифицируются в структурном типе виллемита, пространственная группа $R\bar{3}^- (C_{3i}^2)$. Так, например, ортосиликат кобальта-цинка состава CoZnSiO_4 имеет характеристические рентгеновские рефлексы 2,642 Å, 2,846 Å и 3,491 Å (рис. 1). Параметры элементарной ячейки двойного ортосиликата цинка-кобальта незначительно зависят от соотношения Co и Zn в химическом составе, так как последние имеют достаточно близкие ионные радиусы и составляют, например, для $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{1,6}\text{SiO}_4$ $a = 14,080 \text{ \AA}$, $c = 9,319 \text{ \AA}$.

Изучение гранулометрического состава синтезированного порошка $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ показало, что при спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве образуются частицы размером от 0.5 мкм до 40 мкм с преимущественным размером 10-20 мкм.

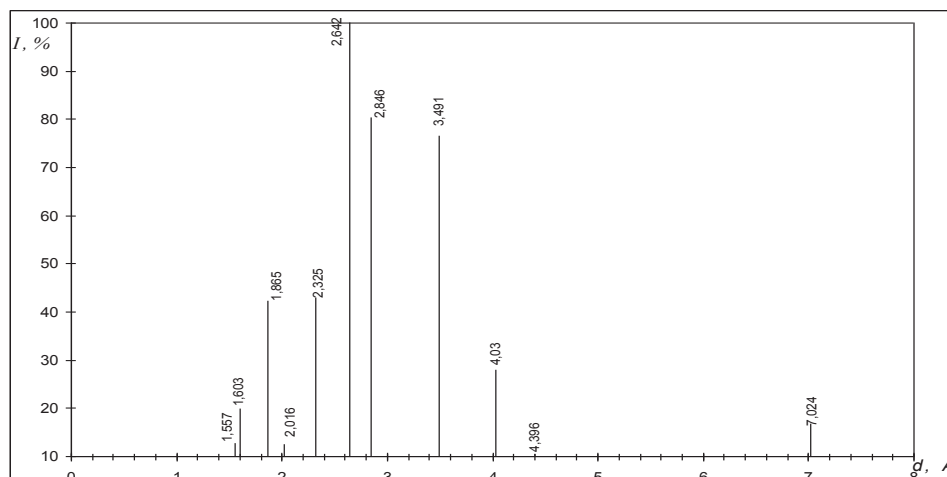


Рис. 1. Штрихрентгенограмма двойного ортосиликата кобальта-цинка состава CoZnSiO_4 , синтезированного спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве.

Данные электронной микроскопии показывают, что двойные ортосиликаты цинка-кобальта состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ ограничены преимущественно гексагональными призмами, закрытыми ромбоэдром и имеют призматически вытянутый габитус, так, например, морфология кристаллов $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{1,6}\text{SiO}_4$ приведена на рис.2.

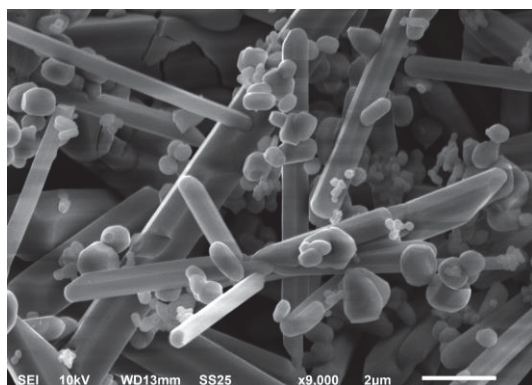


Рис. 2. Морфология кристаллов двойного ортосиликата кобальта-цинка состава $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{1,6}\text{SiO}_4$ (электронный микроскоп, увеличение 9000)

Спектры диффузного отражения $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ были исследованы в области видимого света от 300 нм до 1100 нм (рис.3). Оптический спектр $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ определяется в основном координацией и локальной симметрией иона Co^{2+} . В виллемитовой матрице ион Co^{2+} занимает положение с координационным числом по кислороду равным 4. В спектрах диффузного отражения для всех соединений ($\text{Co}_{0,04}\text{Zn}_{1,96}\text{SiO}_4$, $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{1,8}\text{SiO}_4$, $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{1,6}\text{SiO}_4$, CoZnSiO_4) в видимой области наблюдается широкая полоса поглощения, соответствующая переходу ${}^4\text{A}_2 - {}^4\text{T}_1 (t^5 e^2)$ в диапазоне 450–650 нм, это и обуславливает характерный сине-голубой цвет кристаллических порошков двойного ортосиликата цинка-кобальта, что является перспективным для формирования на его основе керамических пигментов синего цвета. Для концентраций, соответствующих составам $\text{Co}_{0,04}\text{Zn}_{1,96}\text{SiO}_4$, $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{1,8}\text{SiO}_4$, полоса поглощения в спектрах диффузного отражения может быть разрешена на три более узкие полосы поглощения.

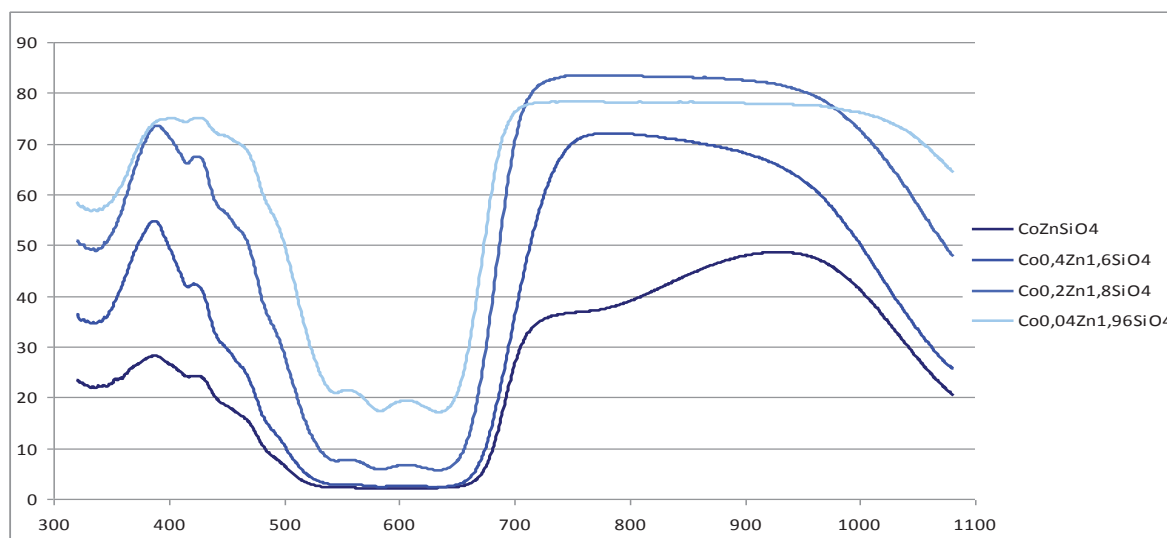


Рис. 3. Спектры диффузного отражения двойного ортосиликата кобальта-цинка состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$

Сравнение спектральных характеристик синтезированного спонтанной кристаллизацией двойного ортосиликата цинка-кобальта с известными пигментами синего цвета Co_2SiO_4 (оливин), $(\text{Co},$

$\text{Zn})_2\text{SiO}_4$ (виллемит) и CoAl_2O_4 , Co_2SnO_4 , $(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ (кобальтовые шпинели) показывает перспективность его использования в качестве керамического пигмента.

Макарова Елена Валерьевна студентка РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Барина Ольга Павловна к.т.н., доцент кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Васильков Олег Олегович аспирант кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Ермаченков Иван Максимович студент РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Хомяков Андрей Владимирович ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Llusar, M. Color analysis of some cobalt-based blue pigments / M. Llusar, A. Forés, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monrós // Journal of European Ceramic Society — 2001. № 21. — P. 1121-1130.
2. Forés A, Cobalt minimisation in willemite ($\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$) ceramic pigments / A. Forés, M. Llusar, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monrós // Green Chemistry — 2000. V. 2. — P. 93-100.
3. Ozel, E. Co-doped willemite ceramic pigments: technological behavior, crystal structure and optical properties / E. Ozel, H. Yurdakul, S. Turan, M. Ardit, G. Cruciani, M. Dondi // Journal of the European Ceramic Society — 2010. Vol. 30 — P. 3319-3329.
4. Шемель, И. Г. Спекание керамики на основе ортосиликата цинка, легированного кобальтом / И. Г. Шемель // Технические науки - от теории к практике: сб. ст. по материалам XXVII междунар. заоч. науч.-практ. конф. (окт. 2013 г.) / Сиб. ассоц. консультантов. — Новосибирск, 2013. — № 10 (23), ч. 2. — С. 121-128.
5. Pozas, R. Hydrothermal synthesis of Co-doped willemite powders with controlled particle size and shape / R. Pozas, V. M. Orera, M. Ocana // Journal of European Ceramic Society. — 2005. № 25. — P. 3165-3172.

Makarova Elena Valer'evna, Barinova Ol'ga Pavlovna**, Vasil'kov Oleg Olegovich, Ermachenkov Ivan Maksimovich, Homyakov Andrei Vladimirovich.*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: elena-v-m1@yandex.ru

** e-mail: opbar@rambler.ru

SYNTHESIS OF SPONTANEOUS CRYSTALLIZATION OF A DOUBLE ORTHOSILICATE ZINC-COBALT WITH THE STRUCTURE OF WILLEMITE AND INVESTIGATION OF ITS OPTICAL PROPERTIES

Abstract

Zinc-cobalt orthosilicates with the composition $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ were synthesized by spontaneous crystallization from the melt. It is established that $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ crystallizes in the structural type of willemite, space group $R\bar{3} (C_{3i}^2)$. $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ were characterized by UV-VIS spectroscopy in the range from 300 nm to 1100 nm $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ (where $x = 0,04, 0,2, 0,4, 1,0$); the presence of absorption bands in the region of 450-650 nm was found.

Key words: cobalt-zinc silicates, spontaneous crystallization, cobalt-containing willemite, diffuse reflectance spectra, blue and dark blue pigments.