

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54.057: 546.284+546.42'284+549.671/.64 +544.344.016.2:543.572.3+543.442.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОРТОСИЛИКА СТРОНЦИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАГЕЛЯ, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ СЕРПЕНТИНОВ

А. А. БЕГЛЯРЯН^{1,2}, С. А. МЕЛИКЯН¹, Н. О. ЗУЛУМЯН¹,
А. М. ТЕРЗЯН¹ и А. Р. ИСААКЯН¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна 2-ой пер., д. 10

Факс: (374-10) 231275 E-mail: hayk_b@ysu.am

² Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, А. Манукяна, 1

Поступило 28 VIII 2018

Исследовано взаимодействие в водной среде между гидросиликагелем, выделенным из серпентинов $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, гидроксидом натрия NaOH и хлоридом стронция SrCl_2 , мольное соотношение которых $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{SrCl}_2$ составляло 1:8:2. Экспериментально установлено, что перемешивание в условиях атмосферного давления в течение 15 мин кипящей водной суспензии, приготовленной из указанных реагентов, приводит к осаждению гидратированной формы силиката стронция $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который при нагреве после удаления кристаллической воды в области температур 300–350 °С сразу начинает кристаллизоваться в ортосиликат стронция Sr_2SiO_4 . Для получения хорошо оформленной кристаллической монофазы Sr_2SiO_4 необходимо синтезированный промежуточный продукт подвергнуть или одночасовой термообработке при 550 °С, или получасовой при 650 °С. Обжиг при более высоких температурах способствует образованию дополнительной фазы метасиликата стронция SrSiO_3 .

Рис. 4, библиографических ссылок 18

Среди силикатов стронция особое внимание привлекает ортосиликат стронция Sr_2SiO_4 . Благодаря наличию изолированных тетрагональных SiO_4 групп в его структуре он отличается стабильной кристаллической структурой, механической прочностью и высокотемпературной стабильностью [1–7]. Sr_2SiO_4 также является идеальной матрицей для внедрения в его кристаллическую решетку ионов редкоземельных и пе-

реходных металлов, что делает его перспективным материалом для изготовления люминофоров. Традиционным методом получения Sr_2SiO_4 и люминофоров на его основе является твердофазный высокотемпературный синтез (1200°C и выше), основанный на многочасовом отжиге карбоната стронция SrCO_3 с диоксидом кремния SiO_2 [5-11]. Однако этот метод не только не обеспечивает образование наноразмерных частиц, но и не способствует равномерному распределению их как по размерам, так и по внедряемым ионам в структуру Sr_2SiO_4 . В связи с этим в последнее время наиболее широкое распространение находят исследования, направленные на синтез ортосиликата стронция золь-гель методом, основанным на получении промежуточной твердой фазы в водной среде взаимодействием соли стронция (нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ или хлорида стронция SrCl_2) с кремнеземсодержащим реагентом, и дальнейшим отжигом полученных веществ [12-15]. Следует отметить, что в большинстве случаев в качестве кремнеземсодержащего реагента используется тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, который в водных растворах минеральных кислот во время гидролиза имеет склонность к поликонденсации, что весьма нежелательно, поскольку наличие мономерных ортосиликатных анионов в растворе является ключевым условием для дальнейшего образования Sr_2SiO_4 при низких температурах. Для предотвращения процесса поликонденсации на промежуточной стадии в раствор вводят различные органические добавки, что весьма усложняет всю процедуру получения Sr_2SiO_4 и люминофоров на его основе.

С помощью нового подхода к кислотной обработке дегидратированных серпентинитов удастся выщелачиванием выделить из структуры серпентиновых минералов силикатные анионы различной сложности вплоть до ортосиликатных анионов $[\text{SiO}_4]^{4-}$, и перевести их в раствор в виде кремниевых кислот наряду с соединениями железа и магния [16, 17]. При нагреве полученного раствора до 90°C поликонденсация кремниевых кислот приводит к формированию гидросиликагеля, содержащего до 6% аморфного SiO_2 , состоящего из различных силикатных единиц, включая первичные $[\text{SiO}_4]$ группы, связанные друг с другом сравнительно слабыми $\text{Si}-\text{O}(\text{Si})$ связями [18], поскольку $\text{Si}-\text{O}(\text{Si})$ связи, возникающие между силикатными анионами во время поликонденсации, слабее, чем первичные связи, изначально существующие внутри силикатных единиц, возникших в магме.

Принимая во внимание наличие $[\text{SiO}_4]$ групп в структуре данной формы аморфного SiO_2 , являющегося составляющей синтезированного гидросиликагеля, представляется возможным использовать его в качестве кремнеземсодержащего реагента для синтеза ортосиликатных соединений вместо тетраэтоксисилана и разработать новый способ их получения. Применение его в качестве исходного реагента позволит исключить вовлечение органических добавок, что не только упростит

методику получения промежуточных соединений, но и понизит температуру твердофазного синтеза конечных продуктов.

В данной работе с помощью методов рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов исследуется промежуточная твердая фаза, образующаяся в водной среде взаимодействием хлорида стронция и выделенного из серпентиновых минералов гидросиликагеля в присутствии гидроксида натрия, и ее термическое превращение в силикаты стронция, в частности, в ортосиликат стронция.

Экспериментальная часть

В качестве кремнезема использовали гидросиликагель SiO_2 (5.8%), полученный по разработанной методике [16] из образца серпентинита, взятого с месторождения Шоржа (Армения). В ходе эксперимента использовались гранулы реактива NaOH и химический реактив гексагидрата хлорида стронция $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ производства фирмы «Sigma-Aldrich».

В реакционный сосуд вносили одновременно навеску гидросиликагеля, NaOH и $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Исходные реагенты брали в мольном соотношении $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{SrCl}_2$, равном 1:8:2, из расчета 4 моля NaOH для взаимодействия с 1 молей SiO_2 и еще 4 моля NaOH для 2 молей SrCl_2 . Затем добавляли дистиллированную воду в таком количестве, чтобы Т:Ж составляло 1:15. После чего полученный раствор нагревали до температуры кипения и одновременно перемешивали приводной мешалкой в течение 15 мин. Из полученной суспензии фильтрованием через бумажный фильтр отделяли гелеобразную массу, которую затем промывали дистиллированной водой для удаления Na^+ и Cl^- ионов и выдерживали при температуре 80–100°C в течение 24 ч в сушильном шкафу КВС G-100/250 производства фирмы Premed (Варшава, Польша). Полученное вещество подвергали РФА и ДТА от комнатной температуры до 1000°C. Затем промежуточный продукт подвергали полчасовой термообработке при различных температурах в диапазоне от 350 до 1000°C. Значения температур обжига устанавливали и контролировали с помощью муфельной печи “Wise Therm F digital” (China). После чего данный образец выдерживали при 550°C в течение 30, 60 и 90 мин

ДТА проводили на дериватографе “DERIVATOGRAPH Q – 1500 D” фирмы MOM (Венгрия) в среде атмосферы со скоростью нагрева $10^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$. РФА осуществляли в $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре “ДРОН-3” (Россия) с использованием никелевого фильтра. Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 8-80^\circ$ при 22°C на воздухе. Скорость движения счетчика $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Все рефлексы отражения расшифрова-

ны и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS–ICDD 2004 года.

Обсуждение результатов

Рентгенофазовый анализ образца, высушенного при 100°C, показал, что перемешивание в течение 15 мин кипящего водного раствора, приготовленного из выделенного из серпентинов гидросиликагеля, NaOH и SrCl₂, мольное соотношение которых SiO₂:NaOH:SrCl₂ составляет 1:8:2, приводит к осаждению гидратированной формы силиката стронция типа Sr₃Si₂O₇·3H₂O (3SrO·2SiO₂·3H₂O). Доказательством этого являются дифракционные пики, соответствующие Sr₃Si₂O₇·3H₂O (Card №06–0424), на рентгенограмме синтезированного промежуточного образца (рис. 1).

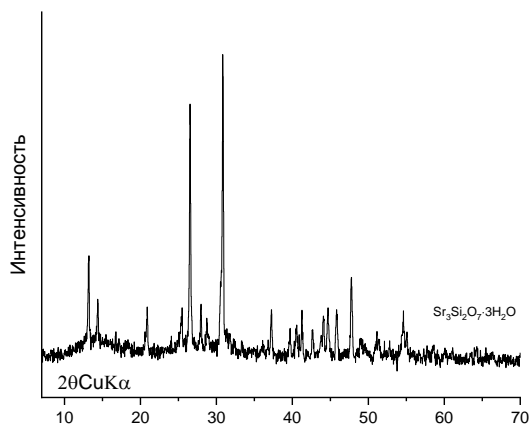


Рис. 1. Дифрактограмма образца, синтезированного перемешиванием в течение 15 мин кипящей водной суспензии, приготовленной из SiO₂, NaOH и SrCl₂, взятых в мольном соотношении 1:8:2. 2θ — угол Брэгга (град)

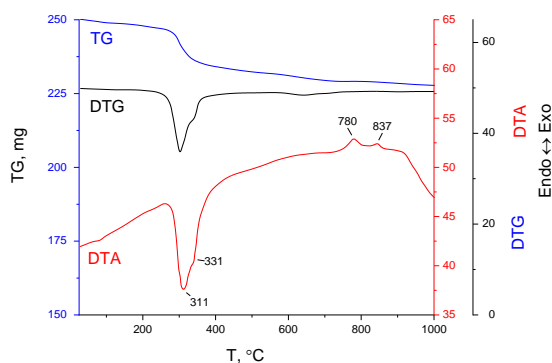


Рис. 2. Кривые DTA, DTG и TG образца Sr₃Si₂O₇·3H₂O, осажденного перемешиванием в течение 15 мин кипящей водной суспензии, приготовленной из SiO₂, NaOH и SrCl₂, взятых в мольном соотношении 1:8:2.

На кривой ДТА (DTA) промежуточного осадка, состоящего из Sr₃Si₂O₇·3H₂O, в области низких температур 250–350°C наблюдается эндотермический эффект, обусловленный выделением кристаллической воды, и один слабый экзотермический пик выше 750°C (рис. 2). Термогравиметрическая кривая (TG) показывает, что эндотермический

процесс протекает с потерей массы, в то время как экзотермический процесс имеет место без каких-либо массовых изменений (рис. 2). Несмотря на то, что кривая ДТА демонстрирует один эндотермический пик с минимумом при 310.8°C, дифференциальная термогравиметрическая кривая (DTG) обнаруживает второй эндотермический эффект в форме плеча при более высокой температуре 331.9°C, что свидетельствует о двухстадийном выделении связанной воды из синтезированного $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2).

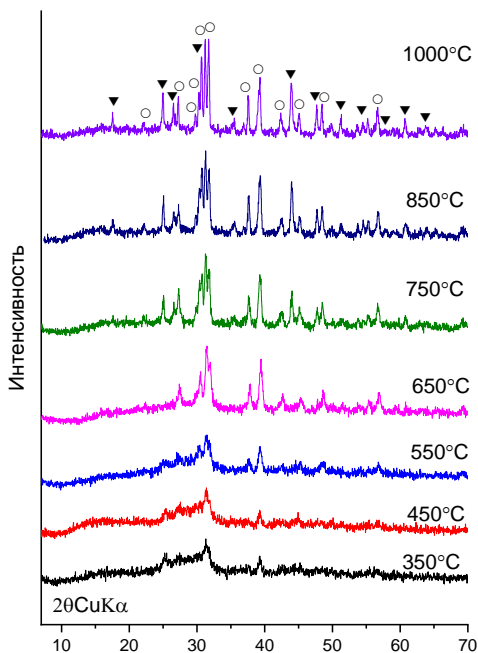


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, термообработанных при разных температурах в интервале от 350 до 1000 °С. ○— Sr_2SiO_4 ; ▼— SrSiO_3 .

Для выяснения всех термически индуцированных процессов и фазовых превращений, протекающих в промежуточном соединении при нагреве, был проведен детальный РФА анализ образцов $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, полученных после термообработки при различных температурах в диапазоне от 350 до 1000°C.

В образце $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ после выделения связанной воды уже при температуре 350°C начинают формироваться кристаллы ортосиликата стронция, кристаллизация которых продолжается при нагреве до 650°C. Об этом можно судить по появлению дифракционных пиков, характерных для Sr_2SiO_4 , на рентгенограмме образца, полученного после обработки при 350°C, и по постепенному возрастанию их интенсивности при нагреве до 650°C (рис. 3). Следует отметить, что дальнейший нагрев выше 650°C не приводит к существенным изменениям в интенсивностях рефлексов, вызванных образованием ортосиликата стронция

(рис. 3). Однако при нагреве образца до 750°C рядом с дифракционными пиками ортосиликата стронция сразу появляются интенсивные рефлексы отражения, свойственные метасиликату стронция SrSiO_3 (рис. 3). С повышением температуры кристалличность SrSiO_3 улучшается, о чем свидетельствует увеличение их интенсивности (рис. 3).

Особое внимание на себя обращает тот факт, что при нагреве до 350°C после удаления связанной воды из образца $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ сразу начинают формироваться кристаллы ортосиликата стронция. Согласно результатам ДТА, все эти фазовые переходы в температурном интервале от 350 до 800°C протекают без каких-либо тепловых явлений и массовых изменений (рис. 2). Из экспериментальных данных следует, что на кривой ДТА промежуточного образца $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ слабый экзотермический пик в области 800°C вызван только процессом образования метасиликата стронция SrSiO_3 (рис. 2), который, в свою очередь, до 750°C находится в аморфном состоянии, в виду чего и не прослеживается на дифрактограммах исследуемого образца до указанной температуры (рис. 3). Что касается ортосиликата стронция, то его кристаллы начинают сразу зарождаться в образце $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ после удаления кристаллической воды, без разрыва связи за счет перегруппировки готовых ортосиликатных единиц, существующих в интермедианте, и дальнейший нагрев до 650°C способствует улучшению его кристаллизации.

Из результатов РФА можно заключить, что термообработка образца $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в течение 30 мин при 650°C способствует образованию монофазы Sr_2SiO_4 .

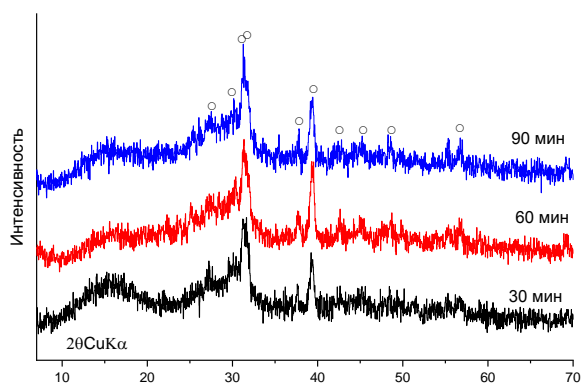


Рис. 4. Дифрактограммы образца $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выдержанного при 550°C в течение разных промежутков времени. ○ – Sr_2SiO_4 .

Сопоставляя рефлексы отражения на рентгенограммах образца $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выдержанного при 550°C в течение 30, 60 и 90 мин (рис. 4), с предыдущими (рис. 3), нельзя не заметить, что данный образец, подвергнутый одночасовой термообработке при 550°C , демонстрирует дифракционные пики, по интенсивности равные рефлексам, зарегистрированным для $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выдержанного при 650°C в течение

30 мин. При более длительном отжиге их интенсивность не изменяется. Эти данные показывают, что одночасовая обработка данного образца при 550°C также способствует образованию кристаллической монофазы ортосиликата стронция; при этом увеличение длительности термообработки нецелесообразно, т. к. не приводит к улучшению кристаллическости Sr₂SiO₄.

Анализируя полученные данные, можно заключить следующее. Перемешивание в течение 15 мин кипящей водной суспензии, приготовленной из гидросиликагеля, заранее полученного из серпентина, NaOH и SrCl₂, взятых в мольном соотношении SiO₂:NaOH:SrCl₂ 1:8:2, приводит к образованию гидратированной формы силиката стронция Sr₃Si₂O₇·3H₂O, который при нагреве, начиная с 350°C, после удаления кристаллической воды сразу начинает кристаллизоваться в ортосиликат стронция Sr₂SiO₄. При этом для обеспечения монофазы ортосиликата стронция, состоящей из хорошо сформированных кристаллов Sr₂SiO₄, рекомендуется получасовая термообработка при 650°C или одночасовая при 550°C. Нагрев выше 650°C нецелесообразен, поскольку он приводит к формированию метасиликата стронция SrSiO₃ наряду с Sr₂SiO₄.

Итак, благодаря применению в качестве исходного реагента гидросиликагеля, выделенного из серпентинового минерала, удастся разработать новую методику для синтеза ортосиликата стронция и найти оптимальные параметры для дальнейшей разработки более эффективного низкотемпературного метода получения Sr₂SiO₄ и люминофоров на его основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта №16YR-1D025.

**ՍԵՐՊԵՆՏԻՆՆԵՐԻՅ ՍՏԱՅՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱԺԵԼԻ ՆԻՄԱՆ ՎՐԱ
ՍՏՐՈՆՅԻՈՒՄԻ ՕՐԹՈՍԻԼԻԿԱՏԻ ԱՌԱՋԱՅՄԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ն. Ա. ԲԵԳԱՐՅԱՆ, Ս. Ա. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Ն. Ն. ԶՈՒՈՒՄՅԱՆ,
Ա. Մ. ԹԵՐԶՅԱՆ և Ա. Ռ. ԻՍԱՆԱԿՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է սերպենտիններից ((Mg(Fe))₆[Si₄O₁₀](OH)₈) առաջացած հիդրոսիլիկաժելի, նասրիումի հիդրօքսիդի (NaOH) և ստրոնցիումի քլորիդի (SrCl₂) փոխադրեցումը ջրային լուծույթում, որոնց մոլային հարաբերությունը կազմել է 1:8:2: Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ մթնոլորտային ճնշման և եռման պայմաններում ջրային սուսպենզիայի 15 րոպե խառնումը առաջացնում է Sr₃Si₂O₇·3H₂O ստրոնցիումի հիդրոսիլիկատը, ինչը 300-350°C տաքացման պայմաններում անմիջապես բյուրեղային ջրի հեռացումից հետո առաջացնում է ստրոնցիումի օրթոսիլիկատ (Sr₂SiO₄): Որպեսզի ստացվի լավ ձևավորված բյուրեղային միաֆազ Sr₂SiO₄, պետք է սինթեզված միջանկյալ միացությունը ենթարկել մեկժամյա 550°C, կամ կեսժամյա

650°C ջերմամշակման: Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում մշակումը բերում է լրացուցիչ ֆազի ստրոնցիումի մետասիլիկատի ($SrSiO_3$) առաջացման:

THE INVESTIGATION OF STRONTIUM ORTHOSILICATE FORMATION BASED ON THE HYDROSILICA GEL DERIVED FROM SERPENTINES

H. A. BEGLARYAN^{1,2}, S. A. MELIKYAN¹, N. H. ZULUMYAN¹,
A. M. TERZYAN¹ and A. R. ISAHAKYAN¹

¹ Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS RA
10, lane 2, Argutyan Street, Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (374-10) 231275, E-mail: hayk_b@ysu.am

² Yerevan State University
1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia

The interaction in the aqueous medium between hydrosilica gel derived from serpentine minerals $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$, sodium hydroxide NaOH and strontium chloride $SrCl_2$ taken in the $SiO_2:NaOH:SrO$ molar ratios of 1:8:2 has been investigated. The experiments have shown that the fifteen-minute stirring of the boiling aqua suspension prepared from these reagents results in the precipitation of hydrated strontium silicate species like $Sr_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$ which on heating after the removal of crystalline water at the temperature of 300-350°C begins immediately to crystallize into strontium orthosilicate Sr_2SiO_4 . The subsequent heating up to 650°C leads to the improvement of Sr_2SiO_4 crystallinity, which remains unchangeable over 650°C. The calcination at higher temperatures provides the formation of the additional phase of strontium metasilicate $SrSiO_3$. The crystals formation and crystallization of strontium orthosilicate occur without any heat effects and mass changes whereas the process of strontium metasilicate formation is accompanied by heat release. The data derived from the experimental investigations have allowed to determine the optimal heat-treatment conditions guaranteeing the complete crystallization and mono-phase of Sr_2SiO_4 . The intermediate product synthesized must either be annealed at 550°C for 60 min or at 650°C for 30 min in order to have the monophase of crystalline Sr_2SiO_4 completely formed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Shrivastava N.K., Bapat M.N., Khan M., Sivaraman S. // Journal of Materials Science, 1986, v. 21, №7, p. 2540.
- [2] Yang J., Zuo Y., Liu H., Su W. // J. Mater. Sci. Lett., 1996, v. 15, №21, p. 1891.
- [3] Park J.K., Lim M.A., Kim C.H., Park H.D., Park J.T., Choi S.Y. // Appl. Phys. Lett., 2003, v. 82, №5, p. 683.
- [4] Barzowska J., Chruścińska A., Przegiętka K., Szczodrowski K. // Radiat. Phys. Chem., 2014, v. 104, p. 31.
- [5] Lee J.H., Kim Y.J. // Materials Science and Engineering: B, 2008, v. 146, №1, p. 99.
- [6] He H., Fu R., Zhang X., Song X., Zhao X., Pan Z. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2009, v. 20, №5, p. 433.
- [7] Hsu C.-H., Jagannathan R., Lu C.-H. // Materials Science and Engineering: B, 2010, v. 167, №3, p. 137.
- [8] Hu Y., Zhuang W., Hao J., Huang X., He H. // Open Journal of Inorganic Chemistry, 2012, v. 2, №1, p. 6.

- [9] *Chang Y.-L., Hsiang H.-I., Lan F.-T., Mei L.-T., Yen F.-S.* // *J. Alloys Compd.*, 2010, v. 500, №1, p. 108.
- [10] *Guo H., Wang X., Zhang X., Tang Y., Chen L., Ma C.* // *J. Electrochem. Soc.*, 2010, v. 157, №8, p. J310.
- [11] *Chen H.-Y., Weng M.-H., Chang S.-J., Yang R.-Y.* // *Ceram. Int.*, 2012, v. 38, №1, p. 125.
- [12] *Hsu W.-H., Sheng M.-H., Tsai M.-S.* // *J. Alloys Compd.*, 2009, v. 467, №1, p. 491.
- [13] *Kamei S., Kojima Y., Nishimiya N.* // *J. Lumin.*, 2010, v. 130, №11, p. 2247.
- [14] *Gupta S.K., Mohapatra M., Kaity S., Natarajan V., Godbole S.V.* // *J. Lumin.*, 2012, v. 132, №6, p. 1329.
- [15] *Gupta S.K., Bhide M.K., Kadam R.M., Natarajan V., Godbole S.V.* // *Journal of Experimental Nanoscience*, 2015, v. 10, №8, p. 610.
- [16] *Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Овсепян Т.А., Казанчян А.М., Терзян А.М.*, Способ комплексной обработки серпентинитов. Патент РФ 2407704 С2. 2010.
- [17] *Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Оганесян З.Г.* // *ЖПХ*, 2007, т. 80, №6, с. 1045 [*Zulumyan N.O., Isaakyan A.R., Oganesyanyan Z.G.* // *Russ. J. Appl. Chem.*, 2007, v. 80, №6, p. 1020].
- [18] *Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Пирумян П.А.* // *ЖФХ*, 2011, т. 85, №1, с. 78. (*Isahakyan A.R., Beglaryan H.A., Pirumyan P.A.* et al. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011. v. 85, №1, p. 72).