

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.562:548.736

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ОРТОСИЛИКАТА СВИНЦА

В. В. БАГРАМЯН, А. А. САРГСЯН, Н. Б. КНЯЗЯН,
А. А. КАЗАРЯН и Т. В. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии им.М. Манвеляна НАН РА
Армения, 0051, Ереван, Аргутян II переулок, дом 10
E-mail: v_bagramyan@mail.ru

Разработан гидротермально-микроволновый метод синтеза гидроортосиликата свинца из водорастворимых соединений свинца и силиката натрия, полученного микроволновой обработкой горных пород. Определены характеристики синтезированного гидроортосиликата свинца и стекла на его основе методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), UV-VIS и ИК-спектроскопического анализов. Микроволновый метод обеспечивает получение нанодисперсного порошка гидроортосиликата свинца. Проведены исследования по получению легкоплавких стекол на основе гидроортосиликата свинца при температуре 900°C. Проведенные исследования показывают эффективность МВ обработки при получении гидроортосиликата свинца и стекла на его основе.

Рис. 5, библиографических ссылок 52.

Большой интерес к силикатам свинца и стекол на его основе обусловлен их ценными физико-химическими свойствами [1-4]. Силикаты свинца и свинцовое стекло, благодаря своим специфическим свойствам, в настоящее время получили широкое применение в качестве стабилизатора пластмасс, используемых для изготовления оболочек электрических кабелей, красок по фарфору и другой керамике, для получения оптического стекла, ИК-прозрачных стекол, электронных компонентов и защитного материала для гамма-излучения [5-7]. Наноструктуры силиката свинца используются в качестве основы оптических преобразователей, как фотокатализатор для удаления загрязняющих веществ из воды [8].

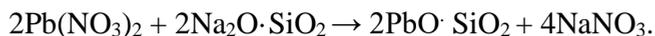
Среди разнообразных способов получения силиката свинца следует выделить следующие: спекание оксида свинца и диоксида кремния, обменная реакция между нитратом свинца и метасиликатом натрия и золь-гель методы [9-13]. Одна из важнейших задач современной неорганической химии и материаловедения – разработка новых методов синтеза веществ, позволяющих снизить энергозатраты и сократить время образования конечных продуктов. К таким перспективным методам относится микроволновый (МВ) нагрев реакционных смесей. При этом, существенно снижаются энергетические затраты по сравнению с традиционными способами проведения этих процессов [14-18]. Микроволновая обработка имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными методами нагрева конденсированных сред (твердых тел и жидкостей): быстрота и малая инерционность нагрева, однородность нагрева материала по всему объему, возможность избирательного нагрева компонентов смеси веществ и высокий коэффициент полезного действия. Энергии микроволн может быть использован также при термообработке синтезированных продуктов, где высокая степень упаковки структурных мотивов единиц может быть достигнута при коротких временах.

Цель данной работы – гидротермально-микроволновый синтез гидроортосиликата свинца из водных растворов, изучение физико-химических процессов, протекающих при их термообработке и получение легкоплавких стекол на его основе при температуре 900°C.

Экспериментальная часть

Синтез гидроортосиликата свинца осуществляли взаимодействием растворов нитрата свинца и силиката натрия.

Получение гидроортосиликата свинца. Для синтеза использовали нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$ марки “х.ч.” и очищенный от красящих примесей раствор ортосиликата натрия $2Na_2O \cdot SiO_2$. Раствор $2Na_2O \cdot SiO_2$ получили гидротермально-микроволновой обработкой кремнезёмсодержащих горных пород [19-21]. Очистку силикатного раствора от красящих примесей (соединений железа и др.) осуществляли способом, разработанным нами [22]. Концентрации исходных водных растворов $Pb(NO_3)_2$ и $2Na_2O \cdot SiO_2$ составляли 0,5-1,0 моль/л. Количество исходных реагентов рассчитаны согласно реакции.



Синтез гидроортосиликата свинца осуществляли в микроволновой печи марки “CE1073AR” фирмы “Samsung”, в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Условия синтеза: частота микроволн – 2,45 ГГц, температура -95-100°C, давле-

ние – атмосферное, время – 30 мин. Синтез осуществляли взаимодействием растворов нитрата свинца и ортосиликата натрия, поддерживая pH среды 7,0. Приливание первых же порций $Pb(NO_3)_2$ к раствору ортосиликата натрия мгновенно приводило к образованию белого хлопьевидного осадка. После выдержки 30 мин осадок отфильтровывали и тщательно отмывали от ионов Na^+ и NO_3^- горячей водой путем репульсации, после чего высушивали при температуре $100^\circ C$ до влажности 3-4%. После сушки проводили термообработку гидроортосиликата свинца в электрической печи марки ЛНТ 08/17 фирмы “Nabertherm” при различных температурах в течение двух часов. Для установления образовавшихся фаз проведены рентгенофазовые анализы (РФА) термообработанных образцов.

Получение свинцового стекла. Для получения стекла проводили варку синтезированного гидроортосиликата свинца при температуре $900^\circ C$.

Методы анализа. Определение SiO_2 и PbO в растворах и в осадке проводили весовым методом. Определение Na_2O проводили ацидиметрическим, Fe_2O_3 – спектрофотометрическими методами анализов. Спектрофотометрический анализ проводили на спектрофотометре ААС-1. Рентгенофазовый анализ термообработанных образцов Pb_2SiO_4 проводили порошковым методом на приборе “URD-63” в $CuK\alpha$ -излучении, а дифференциально-термический и термогравиметрический анализ до температуры $1000^\circ C$ – на приборе “Дериватограф” Венгерской фирмы МОМ. Коэффициенты диффузного отражения определены на спектрофотометре ФМШ-56М и SPECORD-M-40-UV VIS, светопропускание в области UV-VIS определены на спектрофотометре НАСН DR/4000U, ИК-спектры пропускания образцов в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ – на спектрометре SPECORD-IR-80. ТКЛР стекол в интервале температур $20-300^\circ C$ определяли на вертикальном dilatометре ДКВ-5А конструкции ГИС. Для измерения применяли образцы в виде стержней диаметром 3,5-4 мм и длиной 50 мм.

Результаты и их обсуждение. Химический анализ показал, что состав полученного гидроортосиликата свинца соответствует формуле $Pb_2SiO_4 \cdot nH_2O$, влажность – 68-70%, а после сушки 4-5%. Согласно данным физико-химических анализов, ортосиликат свинца представляет собой белый, после сушки частично закристаллизованный тонкодисперсный порошок.

Результаты термического анализа высушенных образцов $Pb_2SiO_4 \cdot nH_2O$ приведены на рис. 1. Эндотермические эффекты обусловлены постепенным удалением воды. Широкий температурный интервал удаления воды указывает на то, что вода в синтезированных гидросиликатах находится в структурно неэквивалентных позициях. Как видно из приведённой термограммы, в режиме непрерывного повыше-

ния температуры до 500°C исследуемый образец теряет адсорбционную воду, что приводит к разрушению и перестройки структуры. Анализ кривых потерь массы образцов указывает на то, что структурно связанная вода удаляется при более высоких температурах. Потеря массы образца вследствие удаления ОН групп происходит до температуры 900°C. При высоких температурах на ДТА наблюдаются экзоэффекты, обусловленными твёрдофазными превращениями – кристаллизацией образцов.

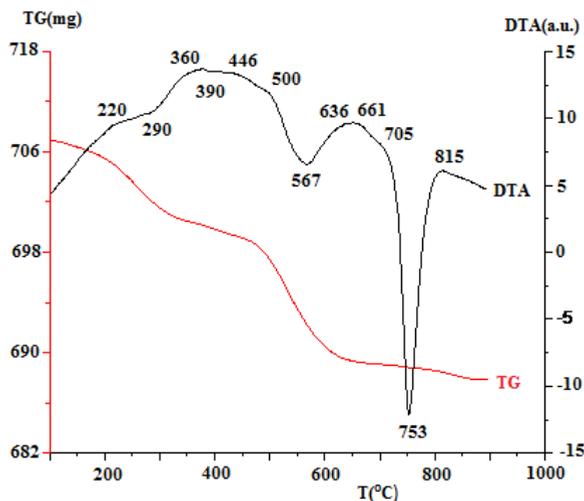


Рис. 1. Дифференциально-термические кривые образца $Pb_2SiO_4 \cdot nH_2O$.

Чтобы оценить влияние термообработки на структуру ортосиликата свинца, проведена термообработка при температурах 100, 200, 700°C. На рис. 2 показаны рентгенограммы этих образцов. Рентгенограмма ортосиликата свинца (рис. 2, кр. 3) указывает на образование кубической фазы Pb_2SiO_4 (JCPDS № 30-0723) при 700°C.

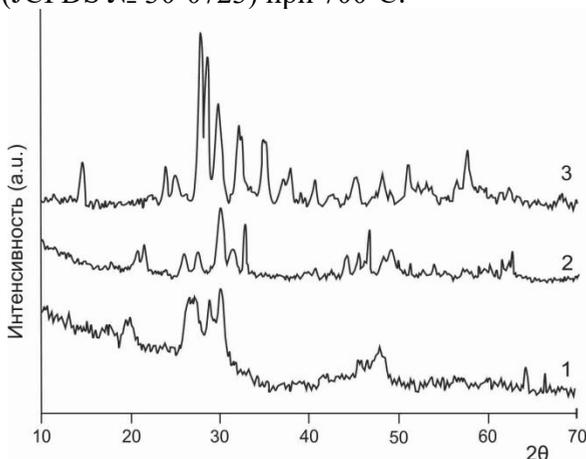


Рис. 2. Рентгенограмма Pb_2SiO_4 ; 1-100°C; 2-200°C; 3-700°C.

На рис. 3 показаны ИК-спектры ортосиликата свинца (1), стекла на его основе (2) и ортосиликата свинца, термообработанного при 700°C. ИК-спектры гидроортосиликата свинца и стекла (рис.3, кривые 1 и 2) показывают почти одинаковые полосы поглощения с разницей в процентах пропускания. Полосы поглощения при 3435 и 1628 $см^{-1}$ обусловлены модами валентных и деформационных колебаний водородно-связанных ОН групп адсорбированной воды соответственно. Полосы поглощения в районе 1040-1080 $см^{-1}$ относятся к антисимметричным валентным колебаниям Si-O. Полосы поглощения в диапазоне 940-885 $см^{-1}$ обусловлены симметричным валентным колебанием Si-O. Полосы поглощения мод деформационных колебаний Si-O-Si и Si-O наблюдаются при 655-660 и 515 $см^{-1}$ соответственно [26,27]. Характерные полосы мод колебаний Pb-O-Pb и Pb-O видны при 660-665 $см^{-1}$.

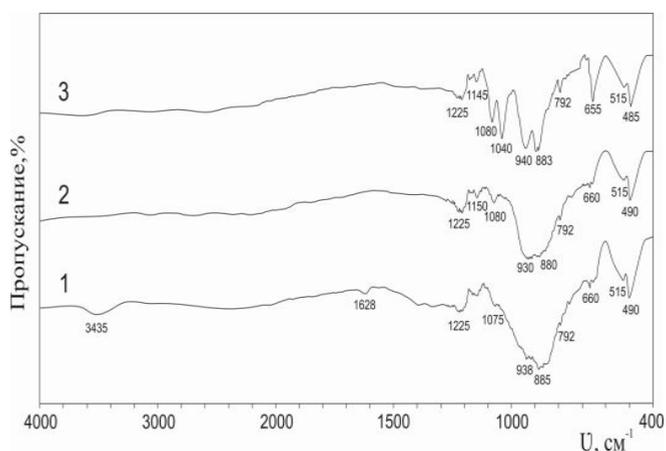


Рис. 3. ИК-спектры гидроортосиликата свинца: 1-100°C; 3-700°C и стекла (2).

Диффузное отражение Измерены коэффициенты диффузного отражения образцов Pb_2SiO_4 в области 350-950 нм. Результаты представлены на рис. 4. Коэффициенты отражения синтезированных образцов ортосиликата свинца в видимой области и ближней ИК области спектра составляет 85-96%. Результаты показывают, что коэффициент отражения образцов, термообработанных при 200°C, выше, чем кубической фазы, полученной при 700°C. Очевидно, что синтезированный МВ методом ортосиликат свинца имеет высокую отражательную способность.

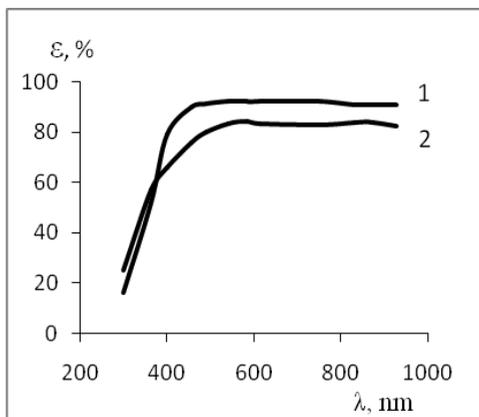


Рис. 4. Спектры диффузного отражения (ϵ) термообработанных образцов гидроортосиликата свинца: 1 – 200°C; 2 – 700°C.

Варка ортосиликата свинца. При нагревании образцов ортосиликата свинца начиная с 100°C наблюдается появление различных форм кристаллических силикатов свинца (Pb_3SiO_5 , $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, PbSiO_3 , Pb_2SiO_4), которые исчезают выше 700°C (рис.1). Начиная с 730°C наблюдается плавление ортосиликата свинца с максимумом 753°C. Варка ортосиликата свинца проводилась при температуре 900°C. Осветленное стекло получено за 2 ч.

Таким образом, МВ синтез ортосиликата свинца приводит к тому, что при 900°C ортосиликат свинца проваривается в 2-2,5 раза быстрее в сравнении с традиционным (твердофазным) методом получения свинцового стекла того же состава.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что любая шихта, приготовленная гидротермальным способом, по своим варочным характеристикам имеет определенные преимущества в сравнении с традиционной шихтой. Ускорение процесса стекловарения по сравнению с традиционной шихтой объясняется тем, что при нагревании традиционной шихты происходит плавление оксидов свинца и растворение различных форм кремнезема с образованием силикатов при высоких температурах, а в гидротермальной шихте эта стадия уже завершена в этапе синтеза при более низких температурах (20-100°C), и при варке происходит плавление готовых силикатов [20-25]. Это подтверждается также ИК-спектроскопическими исследованиями ортосиликата свинца и стекла на ее основе. Идентичность ИК-спектров ((рис. 4, кривые 1 и 2) свидетельствует о том, что в процессе получения ортосиликата свинца МВ способом осуществляется полное силикатообразование, обеспечивая гомогенность шихты. При варке традиционной шихты происходит улетучивание некоторых компонентов, в данном случае дорогого и токсичного свинца, что приводит к нарушению исходного состава стекла, к загрязнению окружающей среды и потере дорогостоящих материалов.

При синтезе ортосиликата свинца происходят реакции взаимодействия компонентов с жидким стеклом с образованием гидроортосиликата свинца, что способствует снижению потерь легколетучих компонентов шихты.

При варке ортосиликата свинца выбросы в атмосферу составляют до 1-2% в виде водяных паров, в то время как аналогичный показатель для стекол, полученных традиционным способом, составляет 8-10%.

Полученное свинцовое стекло имеет следующие характеристики: по химической стойкости относится к IV гидролитический классу; средний ТКЛР в интервале температур 20-300°C = $106 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$, $t_g=370^\circ\text{C}$, $t_{нд}=394^\circ\text{C}$, плотность $d=7,65 \text{ г/см}^3$, показатель преломления $n_D=2,28$. Светопропускание образцов свинцового стекла (Pb_2SiO_4) различной толщины в УФ, видимой и ближней ИК области спектра показана на рис. 5.

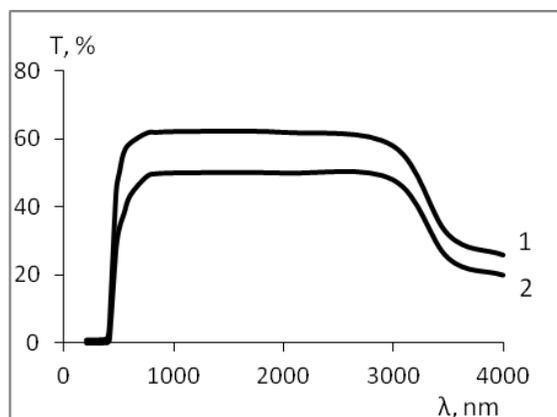


Рис. 5. Пропускание свинцового стекла (Pb_2SiO_4) в УФ и видимой и ближней ИК области спектра. Толщина образцов: 1-2,0 мм; 2-3,14 мм.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что шихта-ортосиликат свинца, приготовленная МВ способом, по своим варочным характеристикам имеет определенные преимущества в сравнении с традиционной шихтой. Синтезированный ортосиликат свинца можно брикетировать, гранулировать, держать длительное время, транспортировать на любые расстояния, сохранив ее однородность. МВ синтез обеспечивает получение нанодисперсного порошка ортосиликата свинца, который имеет высокий коэффициент диффузного отражения, что делает его ценным материалом для получения терморегулирующих покрытий.

МВ синтез ортосиликата свинца на основе горных пород перспективен и экономичен.

Таким образом, микроволновый синтез дает лучшие результаты в сравнении с известными методами: время синтеза и варки сокращаются в 2-3 раза, снижаются также потери компонентов во время варки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта №20DP-1D05.

ԿԱՊԱՐԻ ՕՐԹՈՍԻԼԻԿԱՏԻ ՄԻԿՐՈԱԼԻՔԱՅԻՆ ՍԻՆՏԵԶ

Վ. Վ. ԲԱԳՐԱՄՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ,
Ա. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Տ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Մշակվել է կապարի օրթոսիլիկատի ստացման միկրոալիքային եղանակ կապարի լուծելի աղերից և նատրիումի սիլիկատից, որն ստացվել է տեղական սիլիկաձող պարունակող ապարների ՄՍ մշակմամբ: Մինթեզված կապարի հիդրոօրթոսիլիկատի և դրա հիման վրա ստացված ապակու բնութագրերը որոշվել են դիֆերենցիալ ջերմային (DTA), ռենտգենֆազային (XRD), UV-VIS և ԻԿ սպեկտրոսկոպիկ անալիզների միջոցով: Միկրոալիքային մեթոդը ապահովում է նանոդիսպերսային կապարի հիդրոօրթոսիլիկատի ստացումը: Կատարվել են կապարի հիդրոօրթոսիլիկատից 900°C ջերմաստիճանում դյուրահալ ապակու ստացման ուսումնասիրություններ: Կատարված ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս է կապարի սիլիկատի և ապակու ստացման միկրոալիքային մեթոդի առավելությունները:

MICROWAVE SYNTHESIS OF LEAD ORTHOSILICATE

V. V. BAGHRAMYAN, A. A. SARGSYAN, N. B. KNYAZYAN,
A. A. KAZARYAN and T. V. GRIGORYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS RA
Bld. 10, II Lane, Argutyun Str., Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: v_bagramyan@mail.ru

A hydrothermal-microwave method for the synthesis of lead hydroorthosilicate from water-soluble lead compounds and sodium silicate obtained by microwave treatment of rocks has been developed. The characteristics of the synthesized lead hydroorthosilicate and glass based on it are determined by differential thermal (DTA), X-ray phase (XRD), UV-VIS and IR spectroscopic analyses. The microwave method provides the production of a nanodispersed powder of lead hydrosilicate. Studies have been conducted to obtain low-melting glasses based on lead hydrosilicate at a temperature of 900°C. The conducted studies show the effectiveness of MV treatment in the production of lead hydroorthosilicate and glass based on it.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Немилев С.В. "Оптическое материаловедение: Оптические стекла". Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО, 2011, 175 с.
- [2] Зверев В.А., Кривоустова Е.В., Точилина Т.В. Оптические Материалы. Часть 1. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009, 244 с.
- [3] Зверев В.А., Кривоустова Е.В., Точилина Т.В. Оптические Материалы. Часть 2. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. – СПб: СПб НИУ ИТМО, 2013, 248 с.
- [4] Постников Валерий Сергеевич Оптические Материаловедение. Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013, 280 с.

- [5] *Takaishi T., Takahashi M., Jin J., Uchino T., Yoko T., Takahashi M.* Structural study on PbO–SiO₂ glasses by X-ray and neutron diffraction and ²⁹Si MAS NMR measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1591–1596, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00297.x>.
- [6] *Singh K., Singh N., Kaundal R., Singh K.* Gamma-ray shielding and structural properties of PbO–SiO₂ glasses, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 266. (2008) 944–948, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.02.004>.
- [7] *Imaoka M., Hasegawa H., Yasui I.* X-ray diffraction analysis on the structure of the glasses in the system PbO–SiO₂, *J. non-cryst. Sol.* 85 (1986), p. 393.
- [8] *Hamideh Haghjoo, Fatemeh Sadat Sangsefid, Masoud Salavati-Niasari.* Synthesis and characterization of Pb₂SiO₄ nanostructure: study of photo-catalytic behavior of reactive Red198 and reactive Orange16 dyes as pollutants. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*.8002-8009.<https://doi.org/10.1007/s10854-018-8806-9>.
- [9] *Silva D.C., Sampaio D.V., Silva J.H.L., Rodrigues A.M., Pena R.B., Moulton B.J.A., Pizani P.S., Rino J.P., Silva R.S.* Synthesis of PbO·SiO₂ glass by CO₂ laser melting method. *Journal of Non-Crystalline Solids* 522 (2019) 119572 pp.
- [10] *Yamaguchi T., Ayaki H., Asai L.*, Reaction of CaTiO₃ with PbO–B₂O₃ and PbO–SiO₂ glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993), p. 993.
- [11] *Mythili N., Arulmozhi K.T.* Sol-Gel synthesis and optical characterization of Lead-Silicate nanocomposite monolithic xerogels. *Int.J. ChemTech Res.*2014,6(3), p. 2032.
- [12] *Исмаатов А.А., Исмаатов К.Ю., Адинаев Х.А.* Получение, свойства и применение стёкол на основе системы PbO–SiO₂/Узбекский химический журнал, 2000, №1, с. 8.
- [13] *Mythili N., Arulmozhi K.T., Sheik Fareed S.* A comparative study: on the properties of PbO–SiO₂ glass systems synthesized via different routes, *Optik* 127 (2016) 10817–10824.
- [14] *Thostenson E.T., Chou T.W.* Microwave processing: Fundamentals and application. *Composites: Part A.*, 1999, v. 30. p. 1055.
- [15] *Hayes Brittany.* Microwave synthesis. CEM publishing, 2002, p. 296.
- [16] *Ashis K. Mandal, Ranjan Sen.* An overview on microwave processing of material: A special emphasis on glass melting // *Materials and manufacturing processes.* 2017, v. 30, №1, p. 1.
- [17] *Riesman P.O., Ohlsson T., Wass B.* Principles and models of power density distribution in microwave oven loads // *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1987, v. 22, №3, p. 193.
- [18] *Janney M.A., Calhoun C.L., Kimrey H.D.* Microwave sintering of solid oxide fuel cell materials I, zirconia - 8 mol % yttria // *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, v. 75, №2, p. 314.
- [19] *Баграмян В.В.* Получение и варка комплексной стекольной шихты для производства фиолетового стекла микроволновым методом // *Журнал Химическая Технология.* 2015, т. 16, №8, с. 459.
- [20] *Bagratyan V.V., Sargsyan A.A., Ponzoni C.* Microwave Assisted Preparation of Sodium Silicate Solutions from Perlite/ // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2015, v. 49, №5, p. 731.
- [21] *Баграмян В.В., Саркисян А.А.* Жидкое стекло из горных пород Армении / *Хим. ж. Армении*, 2020, т. 2-3, с.176.
- [22] *Баграмян В.В., Саркисян А.А.* Очистка жидкого стекла микроволновым методом в сочетании с электромагнитной обработкой, *Журнал "Химическая технология"*, 2015, т. 8, с.392.