

УДК 544.48–143:535.375.5

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Г.Г. Кориневская

Структурное положение ионов титана в натриевотитаносиликатных системах различных составов изучено методом колебательной спектроскопии (методом спектроскопии комбинационного рассеяния света). Выполнена интерпретация спектров КР. Установлено, что титан может находиться в трех типах структурных единиц, проявляя координационные числа $^{[4]}\text{Ti}$, $^{[5]}\text{Ti}$ или $^{[6]}\text{Ti}$ в зависимости от состава. Структурные особенности титаносиликатных систем определяются закономерностями образования титанатной и силикатной составляющей и их взаимодействием.

Ключевые слова: структура, координационное число, титаносиликатные стекла, спектроскопия.

Введение. Исследованием титаносиликатных систем различных составов занимались многие ученые [1–4], исследования которых показывают, что изменение координационного числа титана на $^{[4]}\text{Ti}$, $^{[5]}\text{Ti}$ $^{[6]}\text{Ti}$ зависит от многих факторов, в частности, от состава и соотношения катиона-модификатора и катиона-сеткообразователя. Щелочная среда способствует стабилизации тетраэдрического титана и определяется соотношением кремния и титана. Повышение же кислотности среды (увеличение SiO_2) способствует стабилизации октаэдрического титана. Установлено, что в стеклах с высоким содержанием щелочных металлов добавление титана способствует увеличению полимеризованности структуры стекла, а в стеклах с их низким содержанием – ее деполимеризации. Наблюдаемое изменение структуры титаносиликатных стекол связано со структурным положением в неупорядоченной сетке стекла ионов титана, способных изменять координационное число от четырех до пяти и шести. Результаты исследований титаносиликатных систем по выявлению структурной роли титана и его координации, тем не менее, остаются весьма противоречивыми.

Целью нашего исследования являлось установление структурной роли титана в натриевотитаносиликатных стеклах различного состава, определение его координации, выявление конкурирующей роли титана и кремния как катионов-сеткообразователей.

Методика моделирования. Синтез титаносиликатного стекла проводился из аморфного SiO_2 , TiO_2 и Na_2CO_3 квалификации «хч». Исходные реактивы предварительно высушивались в сушильной печи при 383 К в течение двух часов. Затем исходную шихту тщательно перемешивали в ступке

с этиловым спиртом, высушивали при температуре 383 К. Прокаленную смесь помещали в платиновый тигель и плавил в силитовой печи при температуре 1473 К до полной гомогенизации. Составы полученной титаносиликатной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ в разрезе с постоянным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,5$ и варьируемой концентрацией диоксида титана от 0–40 % представлены в таблице 1.

Таблица 1

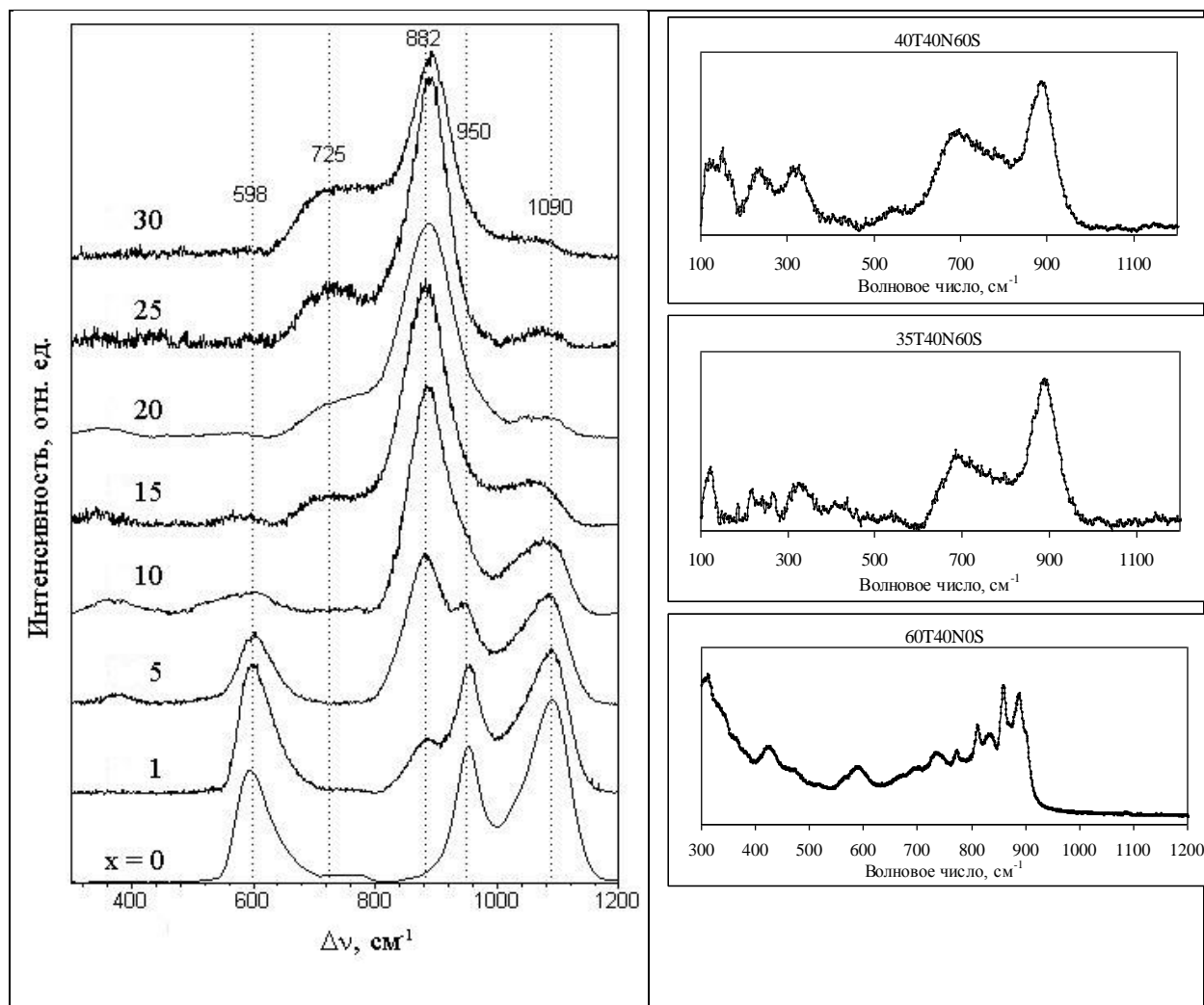
Химический состав синтезированных стекол

Обозначение образца	Состав, мол. %	Обозначение образца	Состав, мол. %
0T40N60S	0 $\text{TiO}_2 \cdot 40 \text{Na}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2$	20T40N60S	20 $\text{TiO}_2 \cdot 80(40 \text{Na}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2)$
1T40N60S	1 $\text{TiO}_2 \cdot 99(40 \text{Na}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2)$	25T40N60S	25 $\text{TiO}_2 \cdot 75(40 \text{Na}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2)$
5T40N60S	5 $\text{TiO}_2 \cdot 95(40 \text{Na}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2)$	30T40N60S	30 $\text{TiO}_2 \cdot 70(40 \text{Na}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2)$
10T40N60S	10 $\text{TiO}_2 \cdot 90(40 \text{Na}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2)$	35T40N60S	35 $\text{TiO}_2 \cdot 65(40 \text{Na}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2)$
15T40N60S	15 $\text{TiO}_2 \cdot 85(40 \text{Na}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2)$	40T40N60S	40 $\text{TiO}_2 \cdot 60(40 \text{Na}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2)$
		60T40N0S	60 $\text{TiO}_2 \cdot 40 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0 \text{SiO}_2$

Исследование структурных особенностей полученных синтетических стекол проводили методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Для регистрации спектров комбинационного рассеяния исследуемых стекол использовали спектрометр iHR 320 Labram с микроскопом Olimpus BX41. Полученные спектры КР представлены (рис.).

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены спектры КР титаносиликатных стекол и расплавов состава $x\text{TiO}_2 \cdot (100-x)[40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2]$, где $(0 \leq x \leq 40)$. Нижний спектр на этом рисунке соответствует бинарному натриевосиликатному стеклу состава $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$ (0T40N60S). Спектры КР стекол данных систем, как и спектры КР двухкомпонентных щелочносиликатных систем (0T40N60S), характеризуются присутствием двух групп интенсивных полос: в высокочастотной ($1060-1100\text{см}^{-1}$ и $930-960\text{см}^{-1}$) и низкочастотной ($590-620\text{см}^{-1}$) областях спектра. Полосы в высокочастотной области спектра обусловлены соответственно валентными колебаниями концевых группировок $\text{Si}-\text{O}$ в структурных единицах Q^3 и $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ в структурных единицах Q^2 . Полоса в низкочастотной области ($400-700\text{см}^{-1}$) связана с симметричными валентными и частично деформационными колебаниями мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [5].

В спектрах КР стекол трехкомпонентных титаносиликатных систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ наблюдается изменение интенсивностей полос, которые объясняется проявлением в системе титана. Интерпретация характеристических полос в спектрах комбинационного рассеяния титаносиликатных систем приведена в таблице 2.



Спектры стекол составов $x\text{TiO}_2 \cdot (100-x) [40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2]$, где $(0 \leq x \leq 40)$

Анализ спектров КР силикатных стекол исследуемых систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ с наличием и отсутствием титана показывает, что положение максимума 1090 cm^{-1} высокочастотной области в присутствии титана смещается в более низкочастотную область. Положение максимума второй полосы данной области (950 cm^{-1}) остается практически неизменным (до 10 мол.% TiO_2), а при дальнейшем увеличении содержания титана также смещается в более низкочастотную область. Положение максимума (600 cm^{-1}) в низкочастотной области смещается в более высокочастотную область [6]. С увеличением содержания TiO_2 в тройной системе состава $x\text{TiO}_2 \cdot (100-x) [40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2]$ начинает существенно изменяться структурный рисунок спектра комбинационного рассеяния.

Таблица 2

Интерпретация характеристических полос

Область частот ($\Delta\nu$, см^{-1})	Отнесение полос спектров КР
250-300	Колебания шестикоординированного атома титана TiO_6
540-630	Симметричные валентные и частично деформационные колебания мостиков Si-O-Si
600	Колебания шестикоординированного атома титана TiO_6
700-765	Колебания шестикоординированного атома титана TiO_6
750-840	Валентные колебания изолированных тетраэдров SiO_4 со всеми немостиковыми атомами кислорода (Q^0)
775-900	Валентные колебания, обусловленные колебаниями титанильной связи пятикоординированного атома титана TiO_5
805-855	Колебания концевых группировок тетраэдров, находящихся на конце цепочечной структуры конечного размера (Q^1)
855-900	Колебания концевого тетраэдра, связанного одной мостиковой связью с другим аналогичным тетраэдром – составляющие димера (Q^1)
880-945	Деполяризованная полоса четырехкоординированного атома титана TiO_4
960-1115	Поляризованная полоса четырехкоординированного атома титана TiO_4
900-940	Колебания концевых группировок тетраэдров с двумя мостиковыми связями, соединенными с концевыми тетраэдрами с одной мостиковой связью (Q^2)
930-980	Колебания тетраэдра с двумя мостиковыми связями, связанного с аналогичным тетраэдром – составляющие цепочки или реже кольцевой структуры (расплавы и кристаллические силикаты) (Q^2)
980-1020	Колебания тетраэдров с одним концевым атомом кислорода, связанных с цепочечными тетраэдрами (по два концевых атома кислорода) – составляющие начало ответвления от цепочечной структуры (Q^3)
1030-1100	Колебания концевых группировок тетраэдров с тремя мостиковыми связями, связанными с аналогичными тетраэдрами (Q^3)

При небольших добавках к бинарному стеклу оксида титана (1 мол. %) в спектре появляется новая линия, максимум которой расположен вблизи 880 см^{-1} . Интенсивность этой линии монотонно растет при увеличении содержания TiO_2 вплоть до 25 мол. %, а затем несколько уменьшается. При содержании TiO_2 15 мол. % и более в спектрах появляется еще одна широкая полоса с максимумом около 725 см^{-1} . В изученном диапазоне составов наблюдается непрерывный рост этой полосы при увеличении концентрации TiO_2 . Появление этих полос и увеличение их интенсивности происходит на фоне монотонного уменьшения интенсивностей линий 950 и 1090 см^{-1} , причем первая из этих линий становится неразрешимой уже в спектре стекла

10T40N60S и о ее наличии можно судить только по асимметрии со стороны высоких частот линии с максимумом 880 см^{-1} . А полоса с максимумом 1090 см^{-1} по мере увеличения концентрации оксида титана смещается в область низких частот, начиная со спектра стекла 15T40N60S, а в высокочастотной области при дальнейшем увеличении титана наблюдается широкая слабая полоса без четко выраженного максимума. Линия 600 см^{-1} в диапазоне 1T40N60S–35T40N60S уменьшается вплоть до полного исчезновения. Таким образом, в представленных на рисунке спектрах можно выделить три полосы, характеризующие силикатную составляющую неупорядоченной сетки (600 , 950 и 1090 см^{-1}), и две линии (880 и 725 см^{-1}), появление которых связано с добавлением к исходному стеклу (0T40N60S) оксида титана. На спектрах КР изучаемых систем состава 35T40N60S–40T40N60S изменяется структурный рисунок низкочастотной области. Наблюдается изменение соотношения интенсивностей полос 700 и 880 см^{-1} и появление серии в области 100 – 500 см^{-1} . Аналогичную серию полос наблюдаем и на спектре бинарного натриевотитанового стекла (60T40N0S).

Авторы [7], проведя анализ литературных данных по колебательным спектрам титанатных и титаносиликатных стекол и кристаллов, пришли к выводу, что характеристические полосы атомов титана в тетраэдрической координации в спектрах КР расположены к диапазонах 900 – 945 и 960 – 1115 см^{-1} . Для спектров КР соединений, в структуре которых атомы титана имеют пятерную координацию, характерно наличие сильной линии в диапазоне 775 – 900 см^{-1} , а октаэдрическая координация атомов Ti в стеклообразных материалах может быть идентифицирована по рассеянию в интервале частот 700 – 750 см^{-1} . Близость расположения частотных диапазонов, характеризующих тетраэдрическую (900 – 945 см^{-1}) и «полуоктаэдрическую» (775 – 900 см^{-1}) координацию атомов титана, позволяет отнести линию вблизи 880 см^{-1} как к одной, так и к другой структурной позиции Ti [8].

Было изучено структурное положение атомов титана в титаносиликатных стеклах соседних разрезов $x\text{TiO}_2 \cdot (100-x)[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2]$ и $x\text{TiO}_2 (100-x)[\text{Na}_2\text{O} 2\text{SiO}_2]$ по отношению к исследуемому в данной работе разрезу $x\text{TiO}_2 (100-x)[2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2]$ методами колебательной спектроскопии [9, 10]. Данные результаты исследования стекол показали, что во всем изученном диапазоне составов в спектрах КР присутствует линия с максимумом 940 см^{-1} , обусловленная колебаниями связей Ti–O тетраэдров TiO_4 [9], а при этом не наблюдалась полоса с максимумом 880 см^{-1} . При увеличении концентрации TiO_2 в стеклах первого разреза приводит к появлению в спектрах КР линии в области 843 – 858 см^{-1} , которая интерпретировалась авторами как структурная единица пятикоординированного атомов титана [5]. Отнесение линии было выполнено на основе сопоставления спектров изученных модельных титаносиликатных стекол со спектром природного минерала фресноита, в структуре которого атомы титана имеют координационное число равное 5. При этом авторами не обнаруживается полоса 940 см^{-1} .

Согласно [7], происхождение широкой линии с максимумом вблизи 725 см^{-1} , которая наблюдается в спектрах КР при содержании TiO_2 более 10 мол. %, связано с образованием в структуре стекол титаноокислородных октаэдров. Характер изменения интенсивности этой линии показывает, что с ростом содержания TiO_2 (> 10 мол. %) доля атомов титана с координационным числом равным 6 постепенно увеличивается. Следует отметить, что в диапазоне составов от 10 до 25 мол. % имеет место одновременное увеличение концентрации атомов титана с различным координационным числом, а для систем состава 25Т40N60S–40Т40N60S увеличение доли шестикоординированных атомов титана происходит на фоне уменьшения доли ионов титана с координационным числом 5.

Заключение. При исследовании титаносиликатных стекол установлено, что, также как и в случае бинарных силикатных систем, в спектрах КР наблюдаются более выражены полосы при малых концентрациях титана, соответствующие колебаниям немостиковых связей в структурных единицах Q^3 и Q^2 , интенсивности которых закономерно изменяются в зависимости от состава.

В спектрах КР доминирует полоса с максимумом в области $860\text{--}887 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой увеличивается при увеличении содержания титана в стеклах и которая связана с колебаниями тетраэдров TiO_4 . Предполагается, что уменьшение структурных единиц Q^2 и Q^3 происходит за счет встраивания ионов титана в существующие немостиковые связи тетраэдров кремния. Наблюдаемое изменение структуры стекол связано со структурной ролью титана, представленного ионами в четверной координации и выступающего в качестве катиона-сеткообразователя.

Анализ спектров КР рассмотренных систем показал, что при содержании оксида титана до 10 мол. % в ближайшем окружении атомов титана находится пять атомов кислорода (TiO_5), образующих тетрагональную пирамиду, в вершине которой находится атом кислорода, связанный с атомом титана двойной связью. При постоянном соотношении $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,5$ с дальнейшим увеличением содержания TiO_2 (35–40 мол. %) приводит к появлению в структуре стекол атомов шестикоординированного титана (TiO_6). В промежуточной области по составу TiO_2 (10–25 мол. %) с ростом концентрации титана имеет место увеличение доли обоих типов титаноокислородных структурных групп – TiO_5 и TiO_6 на фоне ярко выраженного уменьшения доли силикатной составляющей. Титансодержащие структурные единицы в пограничных областях перехода титана из одной координации в другую, вероятно, могут представлять собой структуру со смешанным тетраэдрически-полуоктаэдрическим и полуоктаэдрическим-октаэдрическим каркасами. Физико-химические свойства титаносиликатных систем и их структурные особенности определяются закономерностями образования титанатной и силикатной составляющей и их взаимодействием.

Библиографический список

1. Henderson, G.S. The Structure of Silicate Melts: a Glass Perspective / G. S. Henderson // Canadian Mineralogist. 2005. V. 43. Pp. 1921–1958.
2. Mysen, B.O. Raman Spectroscopy of Silicate Melts at Magmatic Temperature: Na₂O–SiO₂, K₂O–SiO₂ and Li₂O–SiO₂ SiCb Binary Compositions in the Temperature Range 25–1783 °C / B.O. Mysen, J.D. Frantz // Chem. Geol. 1992. V. 96. Pp. 321–332.
3. Malfail, W.J. Quantitative Raman Spectroscopy: Speciation of Na-silicate Glasses and Melts / W.J. Malfail, V.P. ZakaznoVa-Herzog, W.E. Hatter // Amer. Mineralogist. 2008. V. 93. Pp. 1505–1518.
4. Aguiar, H. Structural Study of Sol-Gel Silicate Glasses by IR and Raman Spectroscopic / H. Aguiar, J. Semi, P. Gonzalez, B. Leon // J. Non-Cryst. Solids. 2009. V. 355. Pp. 475–480.
5. Анфилогов, В.Н. Силикатные расплавы / В.Н. Анфилогов, В.Н. Быков, А.А. Осипов. – М.: Наука, 2005. – 358 с.
6. Кориневская, Г.Г. Структура титаносиликатных расплавов и стекол системы Na₂O–SiO₂–TiO₂ по данным спектроскопических методов / Г.Г. Кориневская, В.А. Муфтахов // Уральский минералогический сборник. – 2009. – № 16. – С. 190–195.
7. Sokolov, V.O. Quantum-Chemical Modeling of Titanium Centers in Titanosilicate Glass / V.O. Sokolov, V.G. Ptotnichenko, E.M. Dianov // Inorganic Materials. 2006. V. 42. № 11. Pp. 1273–1288.
8. Осипов, А.А. Координация титана в натриевотитаносиликатных стеклах состава $x\text{TiO}_2 \cdot (100-x)[2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2]$ ($0 \leq x \leq 30$) по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / А.А. Осипов, Г.Г. Кориневская, Л.М. Осипова, В.А. Муфтахов // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38, № 4. – С. 459–463.
9. Kusahiraki K. Infrared and Raman Spectra of Vitreous Silica and Sodium Silicates Containing Titanium / K. Kusahiraki // J. Non-Cryst. Solids. 1987. V. 95–96. Pp. 411–418.
10. Henderson, G.S. The Structure of Ti Silicate Glasses by Micro-Raman Spectroscopy / G.S. Henderson, M.E. Fleet // Canadian Mineralogy. 1995. V. 33. Pp. 399–408.

[К содержанию](#)