

بررسی ظرفیت و محل قرار گیری یون وانادیم در ساختار رنگدانه زیر کنی آبی وانادیم

میثم ریاحی، محمدعلی فقیهی ثانی، سید محمد مهدی میرحسینی

دانشگاه صنعتی شریف

Meisam.riahi@gmail.com

چکیده: زیرکن میزبان مناسبی جهت ورود فلزات انتقالی و خاک‌های نادر به داخل ساختار بلوری آن می‌باشد. بسته به نوع این فلزات، طیف‌های نسبتاً گسترده‌ای از رنگدانه‌های بر پایه زیرکن تهیه می‌گردد که یکی از مهمترین آنها، رنگدانه آبی وانادیم است. بر اساس تحقیقات صورت گرفته ابتدا دانشمندان بر این عقیده بودند که یون وانادیم در موقعیت دودکاهدرال جایگزین یون زیرکنیم می‌شود. اما با پیشرفت روش‌های آنالیز در دهه آخر قرن بیستم احتمال قرار گرفتن یون وانادیم در موقعیت تتراهدرال یون سیلیسیم افزایش یافت. اخیراً بررسی‌های صورت گرفته روی مدل تقارنی مولکول زیرکن، قرار گیری یون زیرکنیم در موقعیت بین نشین $16g$ (موقعیتی با تقارن C_2) را تقویت کرده است.

کلمات کلیدی: زیرکن، وانادیم، طیف سنجی، عدد همسایگی، ظرفیت.

۱- مقدمه

زیرکن میزبان مناسبی جهت ورود فلزات انتقالی و خاک‌های نادر به داخل ساختار بلوری آن است. بسته به نوع این فلزات، طیف‌های نسبتاً گسترده‌ای از رنگدانه‌های بر پایه زیرکن تهیه می‌گردد. یکی از رنگدانه‌های پرمصرف و مهم، رنگدانه‌های آبی وانادیوم بر پایه زیرکن است که در مقایسه با دیگر رنگدانه‌های آبی دارای مزایای زیر است:

- پایداری دمایی بالاتر
 - ته رنگ تمیزتر و شدت رنگ بیشتر
 - حساسیت کمتر در برابر اتمسفر کوره
 - عدم حساسیت نسبت به ترکیبات مختلف لعاب
 - قابلیت مصرف در کنار رنگ‌های دیگر داخل لعابی و عدم واکنش با آنها [۱]
- علت اصلی ایجاد رنگ آبی قرار گرفتن یون وانادیم در ساختار زیرکن و تغییر انرژی اوربیتال‌های یون وانادیوم در اثر میدان لیگاند ناشی از یون‌های همسایه آن است. بنابراین مطالعه در مورد محل قرار گرفتن یون وانادیم در ساختار زیرکن و همچنین ظرفیت اتمی آن می‌تواند باعث درک بهتر علت ایجاد رنگ آبی در این رنگدانه گردد. اکثر دانشمندان تا قبل از سال ۱۹۹۵ میلادی بر اساس محاسبات تئوری انجام شده (که در بخش بعد به آن پرداخته خواهد شد) بر این باور بودند که یون وانادیم در ساختار زیرکن در موقعیت دودکاهدرال زیرکنیم قرار می‌گیرد [۲، ۳، ۴].

اما در سال ۱۹۹۵ میلادی آقای تارتاج و همکارانشان طی تحقیقاتی (با انجام آزمون‌های XAS^1 شامل $EXAFS^2$ و $XANES^3$ ، آزمون XRD^4 و همچنین آزمون طیف سنجی مادون قرمز^۵) نشان دادند که یون وانادیم

¹ X-ray Absorption Spectra

² Extended X-ray Absorption Fine Structure

³ X-Ray Absorption Near-Edge Structure

⁴ X-Ray Diffraction

⁵ IR Spectroscopy

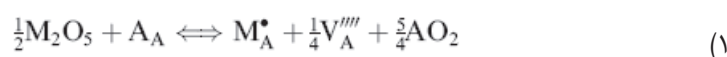


در ساختار زیرکن در هر دو موقعیت سیلیسیم و زیرکنیم می‌تواند قرار گیرد. همچنین آنها نشان دادند میزان جانشینی یون وانادیم در موقعیت سیلیسیم بسیار بیشتر از میزان قرارگیری آن در موقعیت زیرکنیم است [۵]. اما در سال ۲۰۰۲ میلادی آقای نیزرت و همکارانشان با تحقیقاتی که در مورد تقارن بلور زیرکن پس از وارد شدن یون وانادیم به درون ساختار آن و تأثیر میدان لیگاند بر موقعیت اوربیتال‌های یون وانادیم انجام دادند (آزمون^۱ PEAS) به این نتیجه رسیدند که یون وانادیم پس از ورود به ساختار زیرکن در موقعیت بین نشین ۱۶g (موقعیتی با تقارن G_2) قرار می‌گیرد [۶].

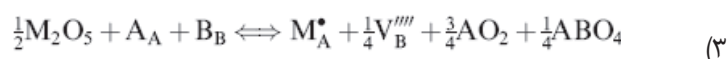
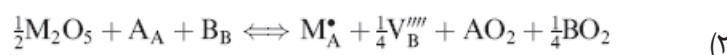
در اینجا ابتدا محاسبات تئوری در تعیین ظرفیت و مکان قرار گرفتن یون وانادیم در ساختار زیرکن، سپس نتایج آزمون‌های XAS و طیف سنجی مادون قرمز و در نهایت نتایج آزمون PEAS مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- بررسی ظرفیت و موقعیت قرارگیری یون وانادیم در ساختار زیرکن بر اساس تئوری انرژی آزاد

کاتیون‌های پنج ظرفیتی از لحاظ تئوری می‌توانند در موقعیت زیرکنیم و همچنین سیلیسیم قرار گیرند. برای ایجاد تعادل بار الکتریکی در هنگام ورود کاتیون پنج ظرفیتی در ساختار، لازم است جای خالی فلزی و یا الکترون اضافی در سیستم ایجاد گردد. برای مکانیزم ایجاد جای خالی فلزی دو امکان وجود دارد: مطابق با رابطه ۱ جای خالی می‌تواند جای خالی کاتیونی باشد که توسط کاتیون پنج ظرفیتی جایگزین شده است:



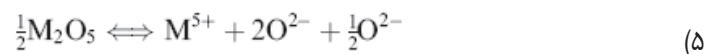
همچنین مطابق روابط ۲ و ۳ جای خالی می‌تواند جای خالی کاتیون دیگر باشد:



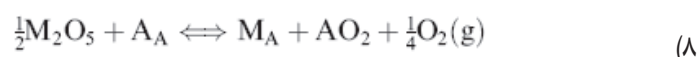
در حالت دیگر، بر اساس محاسبات انجام گرفته توسط آقای اختر [۷] ایجاد الکترون اضافی در موقعیت زیرکنیم از لحاظ سطح انرژی ارجح‌تر است (رابطه ۴).



همچنین برای جایگزینی کاتیون پنج ظرفیتی در ساختار زیرکن پیشنهاد می‌شود این یون‌ها در حالت چهار ظرفیتی به جای حالت پنج ظرفیتی وارد محلول جامد شوند. از این رو روابط زیر برای تأمین تعادل بار الکتریکی پیشنهاد می‌گردد:



مجموع سه رابطه بالا را می‌توان به صورت رابطه ۸ بیان کرد:



با توجه به جدول ۱، انرژی حل شدن کاتیون پنج ظرفیتی در ساختار زیرکن در حالت چهار ظرفیتی نسبت به سایر حالت‌ها کمتر است. بنابراین، این نظریه که کاتیون پنج ظرفیتی در حالت چهار ظرفیتی خود وارد ساختار

¹ Polarized Electronic Absorption Spectra



می‌شود، تقویت می‌شود. همچنین مشخص است که جایگزین شدن وانادیم در موقعیت زیرکسیم بر اساس انرژی حل شدن محتمل‌تر است [۷].

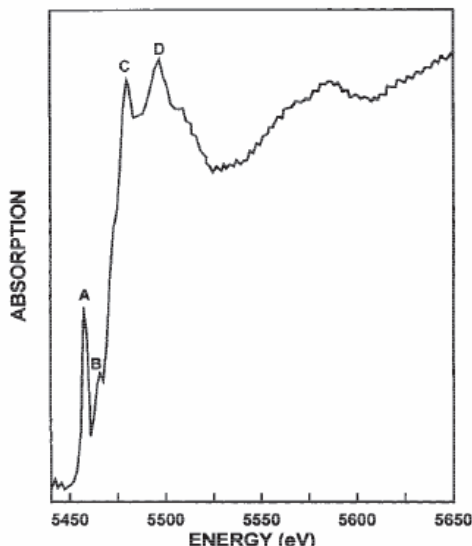
جدول ۱- انرژی حل شدن وانادیوم پنج ظرفیتی در ساختار زیرکن [۷]

موقعیت	انرژی حل شدن (eV) بر اساس رابطه:				
	(۱)	(۲)	(۳)	(۴)	(۸)
سیلیسیم	۷/۸۲	۶/۹۷	۷/۰۳	۱۷/۸۴	-۱۰/۹۲
زیرکسیم	۳/۴۷	۴/۳۲	۴/۳۷	۱۴/۳۴	-۱۶/۰۹

۳- بررسی ظرفیت یون وانادیم درون ساختار زیرکن بر اساس آزمون XANES

با استفاده از XANES به عنوان روشی مؤثر برای پروب کردن ساختار مولکولی، می‌توان نوع پیوند را بررسی نمود و با بررسی نحوه تغییر رزونانس با زاویه نمونه، جهت‌گیری مولکولی را نیز تعیین کرد. همچنین می‌توان ظرفیت یون در ساختار و وضعیت لایه ظرفیت آن را توسط این تکنیک مشخص نمود [۸].

بر اساس محاسبات ارائه شده در قسمت قبل ثابت شد از لحاظ تئوری عناصر پنج ظرفیتی تمایل دارند با ظرفیت چهار خود وارد ساختار زیرکن شوند. همچنین نتایج آزمون XANES (شکل ۱) چهار لبه جذب کاملاً واضح را برای وانادیم در ساختار زیرکن نشان می‌دهد [۹]. بنابر تحقیقات وونگ و همکاران [۱۰] پیک اول در لبه جذب (پیک A) مؤید حضور وانادیم با ظرفیت چهار در ساختار می‌باشد. گرچه شدت این پیک از شدت پیک مربوط به قرار گرفتن یون وانادیوم در موقعیت تتراهدرال (یا تتراهدرال اعوجاج یافته) کمی کمتر است، ولی از قرار گرفتن یون وانادیوم در موقعیت دودکاهدرال (با عدد همسایگی ۸) بسیار بیشتر است.



شکل ۱- آزمون XANES برای یک نمونه رنگدانه آبی پایه زیرکنی [۹]

۴- بررسی محل قرار گیری یون وانادیم درون ساختار زیرکن بر اساس

آزمون‌های EXAFS، XRD، IR و PEAS

۴-۱- نتایج آزمون EXAFS

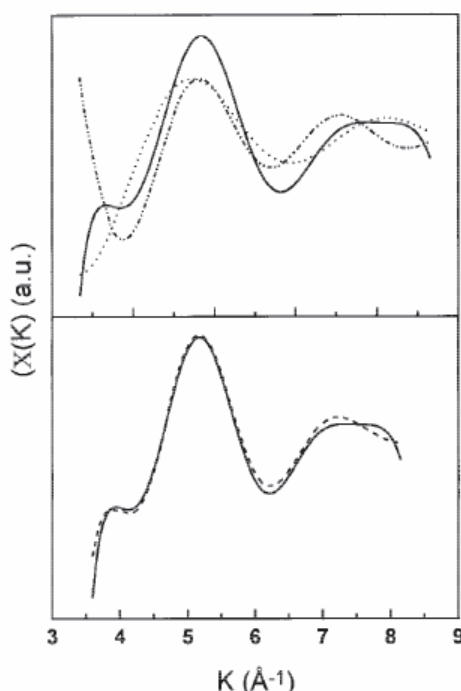
EXAFS روشی قوی برای به دست آوردن تعداد اتم‌های همسایه، فاصله اتم‌ها و نظم چینش اتم‌ها در اطراف اتم هدف است. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است با افزایش فاصله اتمی، شدت پیک‌ها افزایش

می‌یابد. بعلاوه با افزایش تعداد اتم‌های همسایه، فرکانس نوسان افزایش می‌یابد. همچنین با تغییر فاصله بین اتمی همسایه‌ها، شکل منظم نوسان به ضربه تبدیل می‌شود [۸].

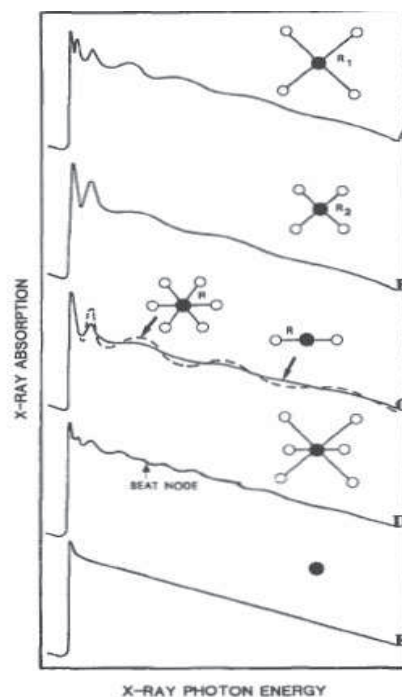
شکل ۳ تبدیل معکوس نوسان EXAFS که بر نخستین پیک تابع تبدیل فوریه اعمال شده است را نشان می‌دهد. وجود دو پیوند V-O با طول پیوند ۱/۷۸ و ۲/۲۰ آنگستروم با توجه به نمودار بالا و پایین مشخص است که این دو عدد بسیار نزدیک به اعداد اندازه گیری شده بر اساس انرژی شبکه بر اثر جایگزینی V^{4+} به جای Si^{4+} (۱/۷۶ آنگستروم) و به جای Zr^{4+} (۲/۱۶ آنگستروم) است. بنابراین مشخص است یون وانادیم در هر دو موضع تتراهدرال و دودکاهدرال می‌تواند قرار گیرد. نسبت قرارگیری یون وانادیم در این دو موضع را می‌توان از رابطه ۹ محاسبه کرد [۹]:

$$\frac{N_t}{N_d} = \frac{\frac{N_{OI}}{4}}{\frac{N_{OII}}{8}} \quad (9)$$

در رابطه ۹، $NO_{(I)}$ تعداد اکسیژن‌های موجود در موقعیت تتراهدرال و $NO_{(II)}$ تعداد اکسیژن‌های موجود در موقعیت دودکاهدرال می‌باشد. با جاگذاری اولین لایه کوردیناسیون تبدیل فوریه نسبت $NO_{(I)} / NO_{(II)}$ برابر ۰/۸ به دست می‌آید. بنابراین تعداد وانادیم‌هایی که در موقعیت تتراهدرال قرار می‌گیرند ۱/۶ برابر تعدادی است که در موقعیت دودکاهدرال قرار می‌گیرند [۹].



شکل ۳- نمایشی از نتیجه آزمون EXAFS در حالت‌های مختلف [۸] / شکل ۳- نتایج آزمون EXAFS برای یک نمونه رنگدانه آبی پایه زیرکونی بر اساس عدد موج $[K(\text{\AA}^{-1})]$ [۹]



۴-۲- نتایج آزمون XRD

برای بررسی تغییرات حجم شبکه با اضافه کردن یون وانادیوم، نمونه‌ها تحت آزمون XRD قرار می‌گیرند. در برخی مواقع به علل گوناگون ممکن است نمودار و در نتیجه پیک‌ها به سمت راست یا چپ کشیده شوند. جهت جلوگیری از خطای اندازه‌گیری به نمونه‌ها عنصر سیلیسیم اضافه می‌گردد. الگوی پراش اشعه ایکس عنصر سیلیسیم دارای پیک‌های شارپ (تقریباً به صورت خط) در مکان‌های کاملاً مشخص است که جهت تصحیح پارامترهای شبکه مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقایسه پارامترهای شبکه مینرال زیرکن و یک نمونه

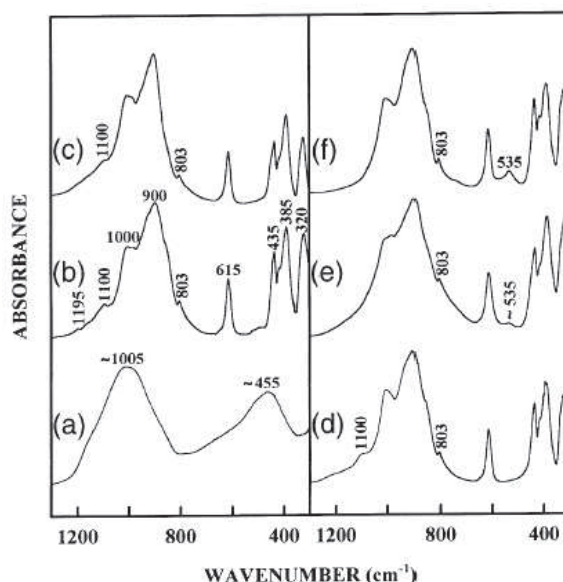
رنگدانه آبی در جدول ۲ و نیز مقایسه شعاع‌های اتمی کاتیون‌های موجود ($R_{Si^{4+}} < R_{V^{4+}} < R_{Zr^{4+}}$)، نشان می‌دهد که افزایش حجم شبکه در رنگدانه، به دلیل جایگزینی وانادیم در موقعیت سیلیسیم ساختار زیرکن است [۹].

جدول ۲-مقایسه ثوابت شبکه رنگدانه آبی پایه زیرکونی و مینرال زیرکن [۹]

پارامترهای شبکه سلول واحد			نمونه
a (Å)	c (Å)	حجم ($\text{\AA}^3$)	
۶/۶۱۲	۵/۹۹۷	۲۶۲/۲	Zirconium-Vanadium + silicon
۶/۶۰۴۶	۵/۹۷۹۸	۲۶۰/۸۴	ZrSiO ₄ + silicon

۴-۳-نتایج آزمون طیف سنجی مادون قرمز

برای بررسی بهتر ساختار رنگدانه از آزمون طیف سنجی مادون قرمز استفاده می‌شود (شکل ۴). پیک ۱۰۰۵ مربوط به پیوند Si-O، پیک ۴۵۵ مربوط به پیوند Zr-O، پیک ۱۱۰۰-۱۲۰۰ مربوط به کریستوبالیت، پیک ۵۳۵ مربوط به زیرکونیا و پیک ۷۳۰-۹۱۵ مربوط به قرارگیری وانادیم در موقعیت تتراهدرال است. بنابراین با توجه به پیک موجود در عدد موج ۸۰۳، می‌توان گفت وانادیم در موقعیت تتراهدرال سیلیسیم جایگزین شده است [۵].



شکل ۴- آزمون طیف نمایی مادون قرمز از رنگدانه ساخته شده در شرایط متفاوت [۵]

۴-۴-بررسی نتایج آزمون PEAS

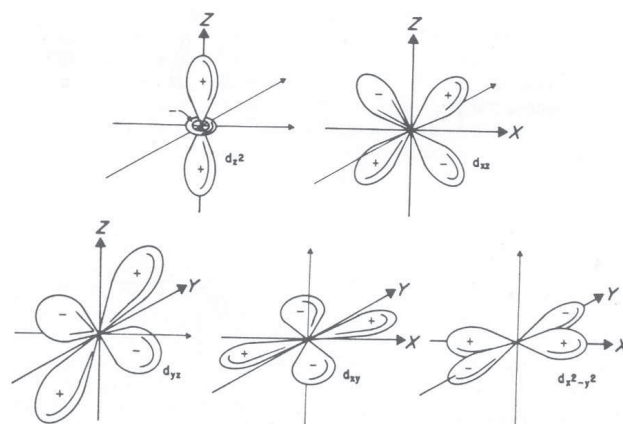
دو دلیل کلی برای توجیه قرارگرفتن یون وانادیم در موقعیت بین نشین $16g$ وجود دارد:

۱- طول پیوند V-O برابر با $1/76\text{\AA}$ است. همچنین با دانستن این موضوع که در موقعیت تتراهدرال $16g$ دو فاصله $1/76\text{\AA}$ و همچنین دو فاصله $2/02\text{\AA}$ برای پیوند V-O وجود دارد، مشخص است که با قرار گرفتن یون وانادیم در این موقعیت اعوجاج زیادی در شبکه بلوری زیرکن ایجاد نخواهد شد.

۲- محاسبات تئوری در خصوص نحوه تقسیم اوربیتال تک الکترون d برای یون V^{4+} در صورت قرارگرفتن آن در موقعیت بین نشین $16g$ و نتایج عملی بدست آمده از آزمون PEAS مشابه یکدیگرند. نمای کلی اوربیتال d در شکل ۵ مشخص است [۱۱].

ساختار الکترونی اتم وانادیم $[Kr]4d^3 5s^2$ و یون V^{4+} ، $[Kr]4d^1$ است. اوربیتال d تک الکترون یون وانادیم در اثر قرار گرفتن در موقعیت‌های مختلف و با توجه به تعداد و فاصله لیگاندهای اطرافش به شکل‌های مختلف منشعب^۱ می‌شود.

^۱ Split

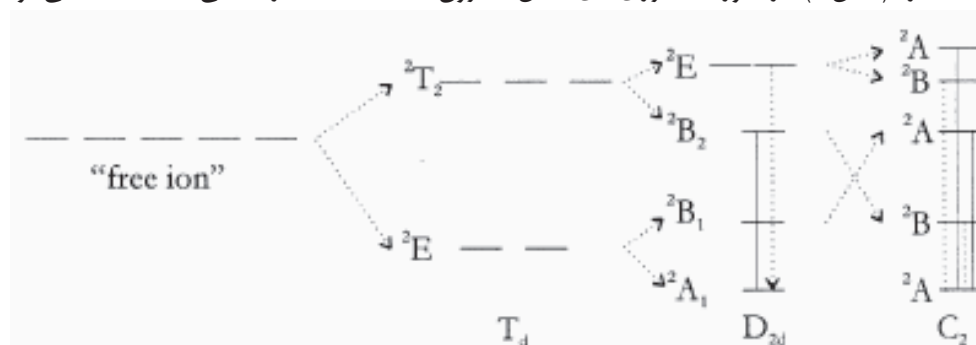
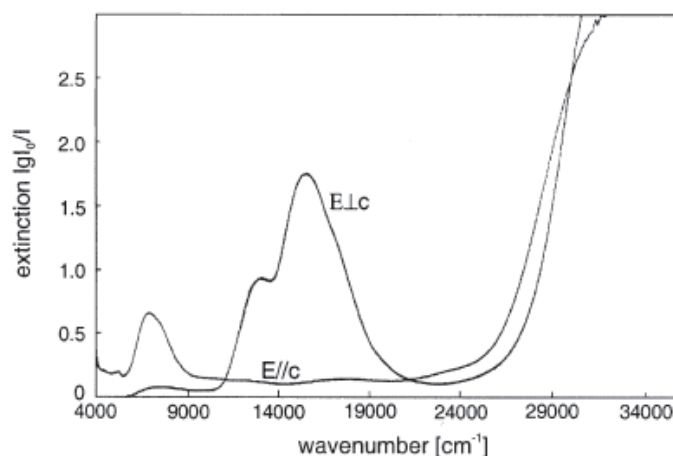


شکل ۵- نمایی از اوربیتال d [۱۱]

شکل ۶ قرار گرفتن V^{4+} را در موقعیت مکعبی^۱، در موقعیت با تقارن D_{2d} به جای زیرکیم (در فضای بلوری 4a) و یا به جای سیلیسیم (در فضای بلوری 4b) و همچنین قرار گرفتن در موقعیت بین نشین با تقارن C_2 (در موقعیت بلوری ۱۶g) را نشان می‌دهد [۶].

تراز $2A_1$ پایین‌ترین سطح انرژی را در حالتی که یون وانادیم در موقعیت ۱۶g قرار می‌گیرد داراست. این تراز در حقیقت همان اوربیتال تک الکترونی $d_{x^2-y^2}$ می‌باشد.

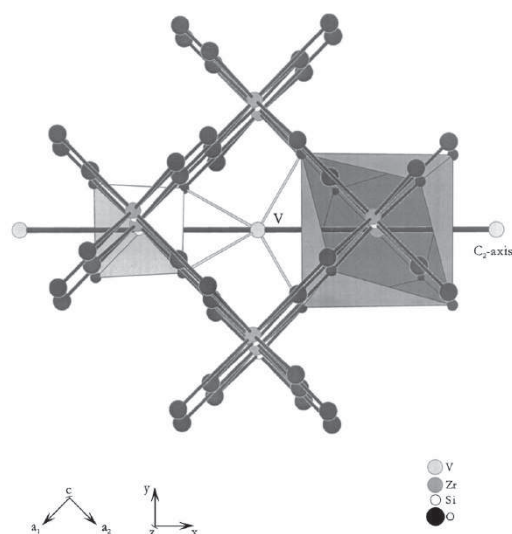
انرژی‌های انتقال الکترون بین ترازهای مختلف انرژی در حالتی که یون وانادیم در موقعیت مکعبی و یا در حالت جانشینی قرار می‌گیرد، هیچ‌گونه همخوانی با انرژی‌های جذب مشاهده شده در منحنی حاصل از آزمون PEAS ندارد (شکل ۷). در صورتیکه انرژی‌های انتقال الکترون $2A_1 \leftrightarrow 2A_1$ دقیقاً در منحنی PEAS دیده می‌شود.

شکل ۶- تقسیم شدن اوربیتال‌های d یون V^{4+} وارد شده در ساختار زیرکن در اثر میدان لیگاند در موقعیت‌های مختلف [۶]

شکل ۷- منحنی PEAS رنگدانه آبی وانادیم بر پایه زیرکن [۶]

¹ Cubic

براساس مطالب بالا، شکل ۸ در خصوص موقعیت قرار گرفتن یون وانادیم در ساختار زیرکن (به صورت بین نشین) پیشنهاد شده است [۱۲، ۶]. همچنین لازم به ذکر است که محور C_2 بر جهت بلوری [۱۱۰] منطبق است.



شکل ۸- موقعیت بین نشین ۱۶g (تتراهدرال) با قرار گرفتن یون وانادیم در ساختار زیرکن [۱۲، ۶]

۵- نتیجه گیری

براساس تحقیقات صورت گرفته، نتایج تئوری و عملی ثابت می‌کند وانادیم با ظرفیت چهار وارد ساختار زیرکن می‌شود. همچنین بر خلاف نتایج تئوری، وانادیم در موقعیت تتراهدرال با عدد همسایگی ۴ وارد ساختار زیرکن می‌شود. اما بحث اصلی بر سر مکان قرار گرفتن آن می‌باشد. بر اساس نتایج PEAS احتمال قرار گرفتن یون وانادیم در موقعیت بین نشین ۱۶g با توجه به مدل پخش اوربیتال‌ها محتمل‌تر می‌باشد.

مراجع

1. R W Batchelor, "Modern Inorganic Pigments", Trans J Br Ceram Soc., 73 [8], 297-301, 1974.
2. M. Trojan, "Synthesis of a Blue Zircon Pigment", Dyes and Pigments, 9, 231-232, 1988.
3. M. Trojan, "Synthesis of a Green-Blue Zirconium Silicate Pigment", Dyes and Pigments, 14, 9-22, 1990.
4. G. Monres, j. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, " Vanadium clusters in doped ZrO₂-SiO₂ toughened ceramic composites obtained from alkoxides", Solid State Ionics, 63-65, 218-225, 1993.
5. Psdro Tartaj, Carlos J. Serna and Manuel OCANA, "Preparation of Blue Vanadium-Zircon Pigment by Aerosols Hydrolysis", Journal of American Ceramic Society, 78(5), 1147-1152, 1995.
6. A. Niesert, M. Hanrath, A. Siggel, M. Jansen and K. Langer, "Theoretical study of the polarized electronic absorption spectra of vanadium-doped zircon", Journal of Solid State Chemistry, 169, 2002.
7. M. J. Akhtar and S Waseem, "Atomistic Simulation Studies of Zircon", Chemical Physics, 274, 109-120, 2001.
8. C. Richard Brundle, Charles A. Evans, Shaun Wilson, "ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS CHARACTERIZATION", BUTTERWORTH-HEINEMANN, 1992.
9. M Ocana, A R Gonzalez Elipe, "Spectroscopic Studies on the Localization of Vanadium (IV) in Vanadium-Doped Zircon Pigments", J Am Ceram Soc, 81 [2], 395-400, 1998.
10. J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, and D. H. Maylotte, "K-edge Absorption Spectra of Selected Vanadium Compounds", Phys. Rev. B: Condens. Matter, 30, 5596-608, 1984.
11. Kurt Nassau, "The physics and chemistry of color", John Wiley and sons, 1983.
12. Silvia Ardizzone, Giuseppe Cappelletti, Paola Fermo, Cesare Oliva, Marco Scavini and Fabio Scime, "Structural and Spectroscopic Investigations of Blue, Vanadium-Doped ZrSiO₄ Pigments Prepared by a Sol-Gel Route", J. Phys. Chem. B, 109, 22112-22119, 2005.