

УДК 546.47'863'865:546.5

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК В СИСТЕМІ Zn-Sb-O

*Милян П.М., **Кун Г.В., ***Семрад О.О.

*Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул.Підгірна,46

**НДІ фізики і хімії твердого тіла, 88000, Ужгород, вул.Підгірна,46

***Закарпатський угорський інститут ім.Ференца Ракоці ІІ,
90200, Берегово, бульвар Ілеш Дьюлі,1

Головна задача багатьох сучасних досліджень – відпрацювання технологічних методик синтезу однорідних моно- та полікристалічних матеріалів, які придатні для більш поглиблених досліджень визначених ділянок діаграм стану систем.

Дослідження властивостей окремих нових речовин та їх груп проводяться в багатьох наукових закладах та промислових підприємствах, в тому числі і в Ужгородському національному університеті. Результати цих досліджень відновлять порожнини та інформаційний дефіцит, який існує в науковій літературі. Серед цих матеріалів провідна роль належить складним оксидним сполукам, які володіють широким спектром цінних фізико-хімічних властивостей.

Метою даної роботи було вивчення фізико-хімічної взаємодії потрійної системи Zn-Sb-O по розрізу ZnO-Sb₂O₃ в зв'язку із суперечливими даними щодо методик синтезу сплавів, рентгенографічних досліджень та властивостей проміжкових фаз.

Автори роботи [1] вивчали взаємодію оксидів Zn та Sb(III) при відпалі суміші в інтервалі 500-1200°C на повітрі. Рентгенографічно встановлено, що в концентраційному інтервалі 10-40 мол. % ZnO утворюється суміш ZnSb₂O₆ та Sb₂O₄, при 50 мол. % ZnO – ZnSb₂O₆, в інтервалі 60-80 мол. % ZnO – суміш двох антимонатів з ZnO, при 90 мол. % ZnO – суміш Zn₄Sb₂O₉

та ZnO. Методами ДТА та рентгенографії показано, що сполука Zn₄Sb₂O₉ термічно стійка до 1200°C.

Структурний аналіз метаантимонату цинку вдалося провести науковцям [2]. Згідно їх дослідження ZnSb₂O₆ (2 формульні одиниці в комірці) кристалізується в тетрагональній сингонії, пр.гр. *P4n2*, параметри кристалічної ґратки $a=0.6585$; $c=0.5156$ нм; $c/a=0.783$.

Проблема вироблення нової структури була вирішена авторами роботи [3]. За результатами дослідження було встановлено, що ZnSb₂O₆ отримували нагріванням однорідної суміші ZnO з Sb₂O₃ при температурі 900°C протягом 40 годин на повітрі. Внаслідок цього було отримано сполуку у вигляді порошку білого кольору. Виростити кристали для дослідження було неможливо. Порошкограми ZnSb₂O₆ показали, що ця сполука є ізоморфною з мінералами тапіолітом FeTa₂O₆ та мосситом Fe(Ta,Nb)₂O₆. Сполука кристалізується в тетрагональній сингонії, пр.гр. *P4/mmm*, параметри кристалічної ґратки $a=0.466$; $c=0.924$ нм; $Z=2$; $\rho_{розр.}=6.75$, $\rho_{експ.}=6.5$ г/см³.

Щоб спостерігати за розташуванням атомів металу в ZnSb₂O₆, параметр антимонату z змінювали, а розраховану та теоретичну густину порівнювали. Таким чином фіксували позиції атомів кисню. На основі цих досліджень і була побудована модель кристалічної структури ZnSb₂O₆, яка зображена на рис.1, що належить до трирутильної структури.

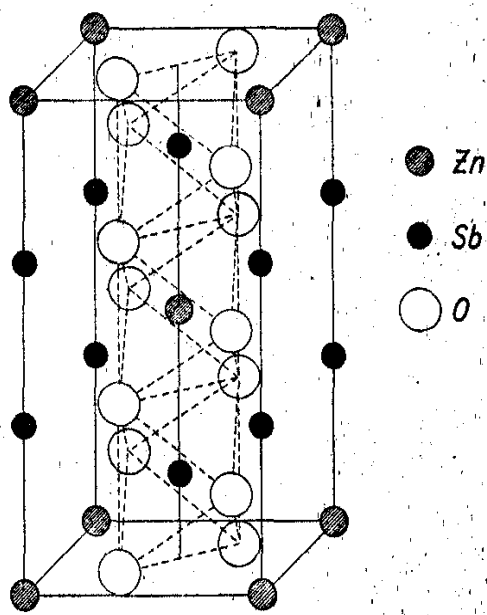
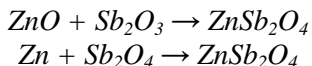


Рис.1. Модель кристалічної структури $ZnSb_2O_6$

В роботі [4] було показано, що сполука $ZnSb_2O_4$ синтезована нагріванням суміші в евакуйованих та запаяних скляних трубках при температурі 450-500°C за наступними реакціями:



Сполука $ZnSb_2O_4$, проекція структури якої зображена на рис.2, розкладається при температурі 600°C, кристалізується в тетрагональній сингонії, пр.гр. $P4/mbc$ з параметрами кристалічної ґратки $a=0.8491$; $c=0.5920$ нм; $c/a=0.697$; $Z=4$; $\rho_{розр.}=5.77$, $\rho_{експ.}=5.64$ г/см³; структурний тип Pb_3O_4 .

Автори роботи [5] показали, що $ZnSb_2O_4$ отримали реакцією ZnO з надлишком Sb_2O_3 в герметизованих кварцових ампулах при температурі 750°C протягом 24 год. з подальшим повільним охолодженням до 600°C на протязі двох днів. $ZnSb_2O_4$ кристалізується в тетрагональній сингонії, пр.гр. $P4_2/mbc$ з параметрами кристалічної ґратки $a=0.8527(2)$; $c=0.5942(2)$ нм; $V=432.1(2)$ нм³, $Z=4$, $\rho=5.73$ г/см³.

В даній роботі дослідження потрійної системи $Zn-Sb-O$ по розрізу $ZnO-Sb_2O_3$ (рис.3) було проведено методами

диференційного термічного та рентгенівського фазового аналізів.

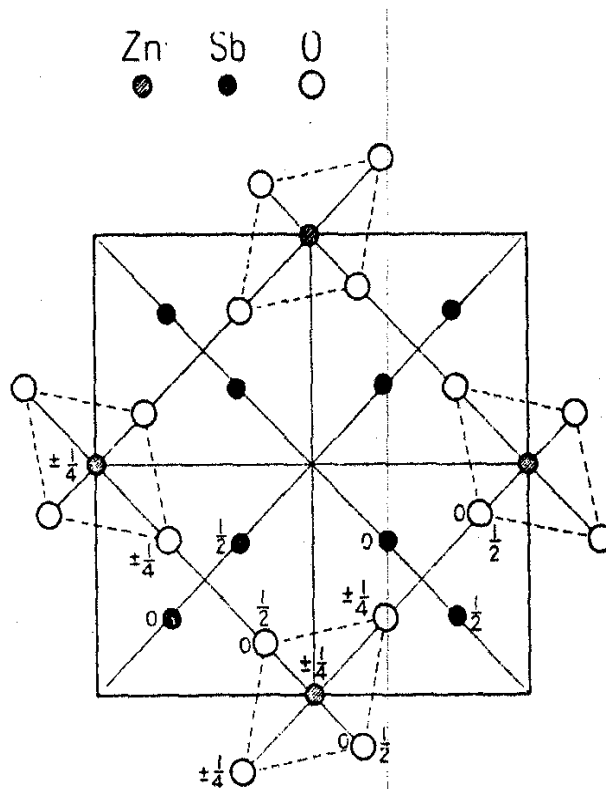


Рис.2. Проекція структури $ZnSb_2O_4$ вздовж осі c

Синтез сплавів проводили методом твердофазової реакції. В якості вихідних речовин використовували ZnO (х.ч.) та Sb_2O_3 (чда).

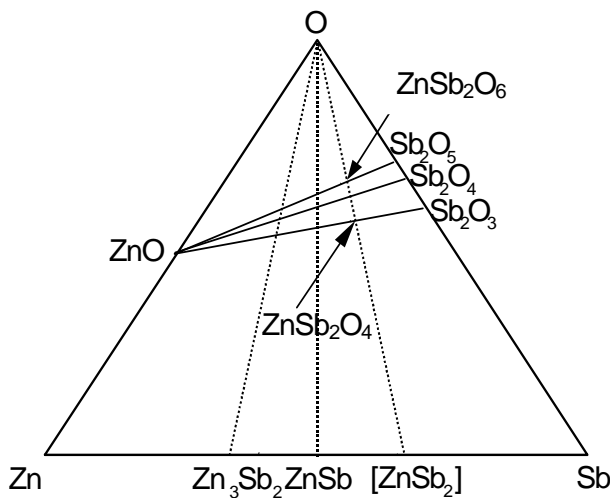


Рис.3. Концентраційний трикутник системи $Zn-Sb-O$

Вихідні речовини (5 г) в необхідному співвідношенні перемішували в фарфоровій ступці за допомогою пестика, завантажували в алундовий (корундизовий) тигель.

Суміш нагрівали безпосередньо на повітрі і витримували на протязі 6 годин при максимальній температурі, після чого вели охолодження в режимі виключеної печі. Температура синтезу становила 750°C.

Продукти синтезу мали однаковий вигляд: представляли собою порошки, колір яких змінювався від білого до білого з сірватим відтінком по мірі збільшення

процентного вмісту ZnO.

Результати ДТА показали, що при нагріванні синтезованих зразків на повітрі до 1000°C ніяких ефектів не спостерігається. Це свідчить про те, що в даних умовах не досягається температура плавлення.

Результати рентгенофазового аналізу всіх продуктів представлені на рис.4.

Як видно із рис.4. для сплаву складу 50 мол. % ZnO – 50 мол. % Sb₂O₃ характерні серії рентгенівських рефлексів, які відповідають проміжковій фазі ZnSb₂O₆, яка належить системі ZnO-Sb₂O₅.

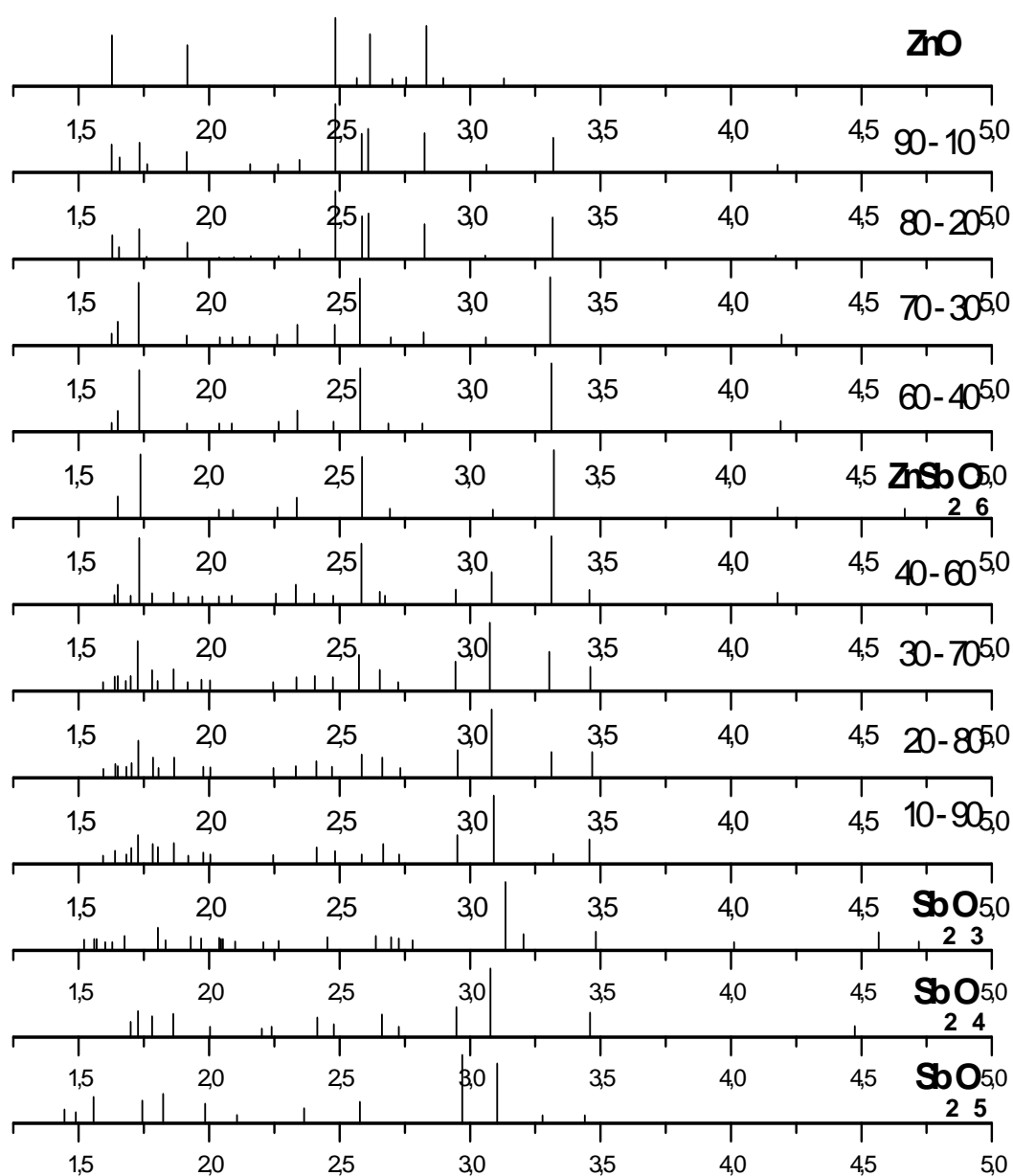


Рис.4. Штрихдіаграми системи ZnO-Sb₂O₃

Проведені експерименти показали, що нагрівання суміші $ZnO+Sb_2O_3$ на повітрі веде до утворення сполуки $ZnSb_2O_6$, яка належить системі $ZnO-Sb_2O_5$. В процесі синтезу вихідний оксид Sb_2O_3 окиснюється до Sb_2O_5 , який потім реагує з ZnO , утворюючи $ZnSb_2O_6$. Оксид стибію (V) чітко проглядається на штрихдіаграмах сплавів $ZnO-Sb_2O_3$ з співвідношенням компонентів 40-60, 30-70, 20-80, 10-90 %.

Ця тернарна сполука кристалізується в тетрагональній сингонії, пр.гр. $P4_2/mnm$ з параметрами кристалічної ґратки $a=0.4669(1)$, $c=0.9310(3)$ нм, $Z=2$; $\rho_{обч.}=6.665$, $\rho_{експ.}=6.52$ г/см³.

Ідентифікована сполука при кімнатній температурі практично не гідролізується водою, не розчиняється в оцтовій і азотній кислотах, а також в органічних розчинниках: етиловому спирті, бензолі, толуолі, тетрахлориді вуглецю.

Таким чином, в даній роботі методом твердофазної реакції одержані сплави

системи $ZnO-Sb_2O_3$. Методами РФА та ДТА проведена їх ідентифікація. В системі $Zn-Sb-O$ виявлена одна проміжкова тернарна фаза складу $ZnSb_2O_6$. Вивчені деякі властивості сполуки $ZnSb_2O_6$, зокрема встановлена її кристалічна структура та відношення до деяких неорганічних і органічних розчинників.

Література

1. Гедакян Дж.А., Унанян Л.Г. //Матер. 4-го Респ. совещ. по неорг. химии. – Ереван, 1976. С.153-155.
2. Clark G.L., Reynolds D.A. //Z. Krist.-1938.-Bd.98.-S.185-190.
3. Byström A., Hök B., Mason B. //Ark. kemi miner. geol.-1941.-Bd.15B, №4.-S.1-8.
4. Ståhl S. //Ark. kemi miner. geol.-1943.-Bd.17B, №5.-S.1-7.
5. Puebla E.G., Rios E.G., Monge A., Rasines I. //Acta Cryst.-1982.-Vol.38B, №7.-P.2020-2022.

PHASE EQUILIBRIA AND SOME PROPERTIES OF COMPOUNDS IN THE Zn-Sb-O SYSTEM

Milyan P.M., Kun G.V., Semrad E.E.

In this work, a series of samples of the $ZnO-Sb_2O_3$ system have been synthesized by solid-state reactions and characterized using differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction techniques (XRD). One intermediate ternary phase, $ZnSb_2O_6$, has been found in the system $Zn-Sb-O$.

Crystal structure of $ZnSb_2O_6$ has been determined, and solubility of this compound in some inorganic and organic solvents has been examined.