

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.443:546.814.31:546.831.4:548.736.463.2

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

II. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВОВ $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$

Р. А. ГРИГОРЯН, Н. С. ОВАНЕСЯН, Г. Г. БАБАЯН и Л. А. ГРИГОРЯН

Производственное объединение «Камень и силикаты»
Ереванский государственный университет

Поступило 3 V 1989

Низкотемпературная плазма водород-кислородной горелки использована для синтеза сложных оксидов составов $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$. Показана идентичность рентгенограмм соединений, синтезированных керамическим методом и в низкотемпературной плазме. Установлено, что замещение атомов олова атомами циркония в ортоостанате цинка приводит к тетрагональному искажению кубической симметрии кристаллической решетки.

Рис. 3. табл. 3, библиограф. ссылки 8.

Замена атомов олова атомами титана в решетке ортоостаната цинка приводит к образованию непрерывных твердых растворов, кристаллизующихся в решетке обращенной кубической шпинели с некоторым уменьшением параметра элементарной ячейки [1]. Некоторое искажение кубической симметрии октаэдрического окружения олова установлено методом Мессбауэровской спектроскопии (ЯГР), что находится в согласии с рентгенографическими данными, полученными ранее [2]. Представляет интерес влияние атомов других d^2s^2 элементов на свойства ортоостаната цинка при замещении ими атомов олова.

Исходя из факта близости радиусов ионов Sn^{4+} и Zr^{4+} их изoeлектронности, а также из одинаковой склонности занимать октаэдрические междоузлия в оксидах можно предположить возможность заменять атомы олова атомами циркония в ортоостанате цинка без существенного нарушения кристаллической решетки. Настоящее сообщение посвящено экспериментальному изучению возможности проведения указанного замещения. Проведены также сравнительные исследования соединений составов $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$, синтезированных в низкотемпературной плазме и керамической технологией.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для синтеза соединений составов $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$ были использованы ZnO , SnO_2 (х.ч.) и ZrO_2 (ч.). Навески рассчитанных количеств оксидов тщательно размельчались и перемешивались в агатовой ступке, затем прессовались в виде цилиндрических таблеток. Синтез по керамической технологии проводился в муфельной печи с селитовыми нагревателями. Предварительный

обжиг таблеток проводился при 1173 К в течение 6 ч, а спекание—при 1473 К в течение 72 ч с 2-кратным размельчением, перемешиванием и прессовкой. Готовые образцы подвергались обжигу при 1173 К в течение 8 ч. Синтез в низкотемпературной плазме осуществлялся на установке, описанной ранее [2]. В качестве низкотемпературной плазмы было использовано пламя водород-кислородной горелки. Синтезированные соединения подвергались обжигу при 1173 К в течение 8 ч. Рентгенографические исследования проводились методом порошка на установках ДРОН-3 и УРС-56 с использованием $K\alpha$ излучения медного анода. Мессбауэровские спектры снимались при 298 К на установке электродинамического типа с постоянным ускорением, работающей во временном режиме [3]. Число использованных каналов 256. Нулевая скорость соответствует 139 каналу. Положительная скорость соответствует движению источника к поглотителю. Цена деления одного канала: $\beta = 0,036$ мм/с канал. Поглотители готовили смешиванием тонкоизмельченного исследуемого образца (70 мг) с парафином в виде таблеток с площадью 2 см². В качестве источника γ -излучений был использован $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$, в качестве калибровочного поглотителя— SnO_2 . Результаты измерений обрабатывались на ЭВМ «БЭСМ-6». ИК спектры синтезированных соединений были сняты на спектро-скопе «ИК-10» в области 700—400 см⁻¹. Образцы готовились прессованием с порошком КВг. Электропроводность прессованных в виде таблеток образцов измерена с помощью терраомметра Ф-507, диэлектрическая постоянная—методом плоского конденсатора с применением измерителя емкости марки «Тесла ВМ 400».

Обсуждение результатов

Все полученные образцы подвергались рентгенографическому изучению. Сравнение рентгенограмм показало, что соединения одинаковых составов, синтезированные керамической технологией и в низкотемпературной плазме, имеют идентичные строения. Соединения составов $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ образуют два ряда твердых растворов (α и β) с широкими областями гомогенности, простирающимися в интервалах соответственно $x = 0 \div 0,3$ и $0,3 \div 1,0$. Соединения α -фазы кристаллизуются в решетке обращенной кубической шпинели. Рентгенограмма ортоостаната цинка ($x=0$) была индицирована с параметром $a = 8,631 \pm 0,005$ Å ($Z=8$, пр. гр. Fd3m), что с достаточной точностью согласуется с литературными данными, полученными для образцов, синтезированных керамической технологией [4, 5]. Замена ионов олова ионами циркония в области α -фазы приводит к небольшому росту параметра элементарной ячейки, что может быть результатом некоторого отличия ионных радиусов олова (0,67 Å) и циркония (0,82 Å). Эта закономерность наблюдается также в области β -фазы. В последнем случае более заметен рост параметра в направлении оси Z, что приводит к тетрагональному искажению ячейки. Это искажение может быть вызвано эффектом Яна-Теллера для частично заполненных оболочек у атомов циркония (IV). С увеличением содержания циркония степень тетрагонального искажения решетки становится более

заметной (табл. 1 и 2). Аналогичное тетрагональное искажение структуры ортостаната цинка наблюдалось также при замещении атомов цинка и олова атомами марганца [6].

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки и плотности соединений $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$, синтезированных в низкотемпературной плазме

Состав, x	Параметры элементарной ячейки			Плотность, г/см ³	
	a , Å	c , Å	c/a	рентген	пикнометр
0,0	8,631	(8,63)*	1,000	6,478	6,4
0,1	8,635	(8,67)*	1,004	6,407	6,4
0,2	8,644	(8,72)*	1,009	6,336	6,3
0,3	8,656	(8,76)*	1,012	6,250	6,2
0,4	8,668	8,82	1,018	6,165	6,1
0,5	8,670	8,87	1,022	6,001	6,0
0,6	8,692	8,92	1,026	5,856	5,8
0,7	8,704	8,97	1,031	5,754	5,6
0,8	8,716	9,02	1,035	5,657	5,6
0,9	8,728	9,07	1,035	5,553	5,5
1,0	8,740	9,12	1,043	5,455	5,1

* Получены экстраполяцией.

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки и плотности соединений $Zn_2Sn_{1-x}Zr_xO_4$, синтезированных керамической технологией

Состав, x	Параметры элементарной ячейки			Плотность, г/см ³	
	a , Å	c , Å	c/a	рентген.	пикнометр
0,0	8,628	(8,63)*	1,000	6,485	6,4
0,1	8,631	(8,67)*	1,005	6,481	6,4
0,2	8,639	(8,72)*	1,009	6,359	6,3
0,3	8,661	(8,77)*	1,013	6,287	6,2
0,4	8,672	8,82	1,017	6,059	6,0
0,5	8,684	8,88	1,016	5,947	5,8
0,6	8,690	8,93	1,028	5,852	5,8
0,7	8,710	8,97	1,031	5,745	5,6
0,8	8,716	9,04	1,037	5,640	5,6
0,9	8,732	9,06	1,038	5,551	5,4
1,0	8,743	9,11	1,042	5,457	5,2

* Получены экстраполяцией.

Следует указать, что разделение полученных твердых растворов на две фазы основано на результатах индиферирования рентгенограмм и является условным. α -Фазе приписаны соединения, рентгенограммы которых индиферированы в кубической системе. Соединения, рентгено-

граммы которых были индифицированы в тетрагональной системе, были отнесены к условной β -фазе. Сравнение построенных штрих-диаграмм для всех синтезированных соединений показывает наличие одной фазы, состоящей из непрерывных, однородных твердых растворов, простирающихся в области $x=0\div 1,0$. Поэтому нетрудно предположить, что искажение кубической кристаллической решетки начинается уже при небольших содержаниях циркония. Тетрагональное искажение решетки для соединений, содержащих небольшие количества циркония ($x \leq 0,3$), на основании полученных порошкограмм нам не удалось установить. Значения параметра «с», приведенные в табл. 1 и 2 в скобках, получены экстраполяцией графика зависимости этого параметра от содержания циркония. Сравнение результатов, приведенных в табл. 1 и 2, показывает практически полную идентичность соединений, полученных в низкотемпературной плазме и керамической технологией. Аналогичные результаты были получены и при нижеописанных исследованиях, поэтому в дальнейшем приводятся данные только для синтезированных в низкотемпературной плазме образцов.

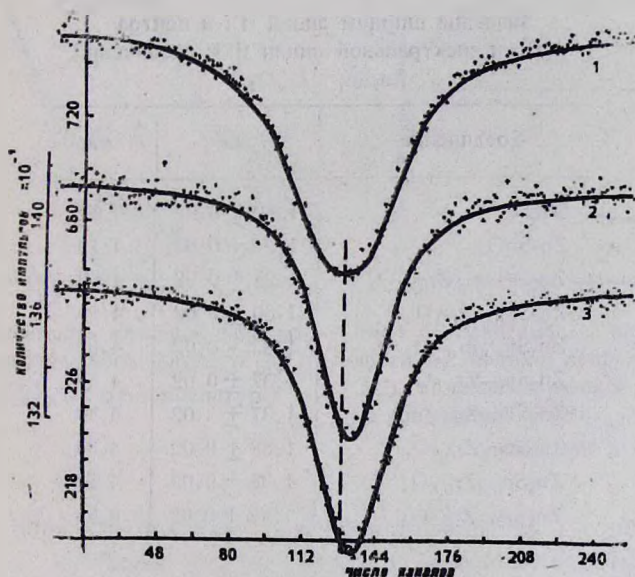


Рис 1. Мессбауэровские спектры SnO_2 (1), Zn_2SnO_4 (2) и $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ (3).

Мессбауэровские спектры соединений $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ представляют собой одиночные линии (рис. 1) с шириной, близкой к естественной ($\Gamma_{\text{ест}} = 1,2 \text{ мм/с}$, табл. 3). Некоторое уширение является результатом неразрешенного квадрупольного расщепления, что свидетельствует о незначительном отклонении кислородного окружения олова от кубической симметрии. Наличие одиночных линий на спектрах ЯГР соединений с разными содержаниями циркония указывает, что во всех случаях атомы олова занимают только октаэдрические междоузлия. Эта закономерность сохраняется даже при практически полном заме-

шении атомов олова атомами циркония (образец содержал 3 ат % олова в качестве метки для мессбауэровского анализа). Сравнение полученных спектров со спектром SnO_2 , использованного в качестве калибровочного поглотителя, показало наличие более выраженного уширения его линии ($\Gamma = 1,8$ мм/с, квадрупольное расщепление 0,45 мм/с). Спектры соединений $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ имеют практически одинаковые изомерные сдвиги по сравнению со спектром SnO_2 : $\Delta\delta = 0,18 \pm 0,02$ мм/с. Этот результат указывает на одинаковую заселённость 5s-орбитали атома олова в ортостанатцирконатах независимо от содержания циркония. Следовательно, по мере замещения атомов олова в Zn_2SnO_4 атомами циркония степень ковалентности Sn-O связи не меняется. В соединениях $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$, как и в ортостанате цинка, она имеет большую степень ковалентности, чем в SnO_2 , т. е. 5s-орбиталь олова в ортостанате цинка, содержащем разные количества циркония, заселена больше, чем в SnO_2 . Уменьшение степени ионности связи может быть обусловлено меньшим расстоянием Sn-O и наличием более электроположительных атомов цинка в кислородной подрешетке кристалла.

Таблица 3
Значения ширины линий (Γ) и центра
тяжести спектральной линии ЯГР соединений
 $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$

Соединение	Γ , мм/с	δ , мм/с
SnO_2	$1,80 \pm 0,02$	4,62
Zn_2SnO_4	$1,27 \pm 0,02$	4,79
$\text{Zn}_2\text{OSn}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_4$	$1,28 \pm 0,02$	4,80
$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_4$	$1,30 \pm 0,02$	4,80
$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_4$	$1,33 \pm 0,02$	4,80
$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_4$	$1,37 \pm 0,02$	4,80
$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_4$	$1,37 \pm 0,02$	4,80
$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_4$	$1,38 \pm 0,02$	4,80
$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_4$	$1,38 \pm 0,02$	4,80
$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_4$	$1,42 \pm 0,02$	4,80

Были сняты также ИК спектры синтезированных соединений. На спектрах поглощения всех соединений имеются выраженные максимумы при частотах 420 и 560 см^{-1} , принадлежащих валентным колебаниям Zn-O тетраэдрически и октаэдрически координированного катиона цинка. Хорошо выраженный максимум при 635 см^{-1} был приписан колебаниям Sn-O связей в SnO_6 октаэдрах, т. к. он исчезает на спектре ортоцирконата цинка, не содержащего олова. Колебательное поглощение октаэдров ZrO_6 в изучаемом интервале частот появляется при 575 см^{-1} . Эти результаты находятся в согласии с работой [7], а также с результатами ЯГР спектроскопии и обусловлены строением обращенной шпинели, где атомы цинка занимают тетраэдрические и октаэдрические, а атомы олова и циркония—только октаэдрические

пустоты [8]. Измерение электропроводности в интервале температур 333—623 К показало, что все синтезированные соединения являются диэлектриками с удельным электросопротивлением 10^9 — 10^{13} ом·см. На рис. 2 в качестве примера приводятся графики температурной зависимости электропроводности для соединений $\text{Zn}_2\text{Sn}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_4$ (1) и Zn_2SnO_4 (2). Температурные зависимости электропроводности соединений $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ в интервале $x = 0,6 \div 1,0$ существенно не отличаются друг от друга. На рис. 3 приведены зависимости электропроводности, ширины запрещенной зоны и диэлектрической постоянной соединений от их состава.

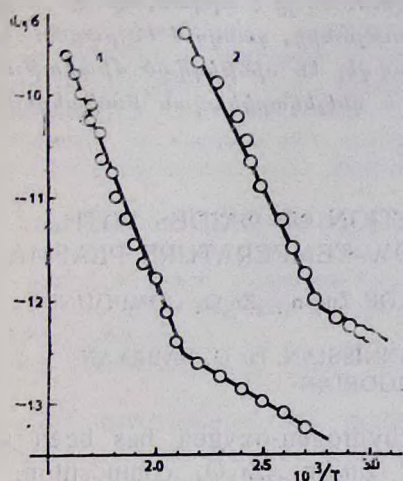


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности соединений $\text{Zn}_2\text{Sn}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_4$ (1) и Zn_2SnO_4 (2) от температуры.

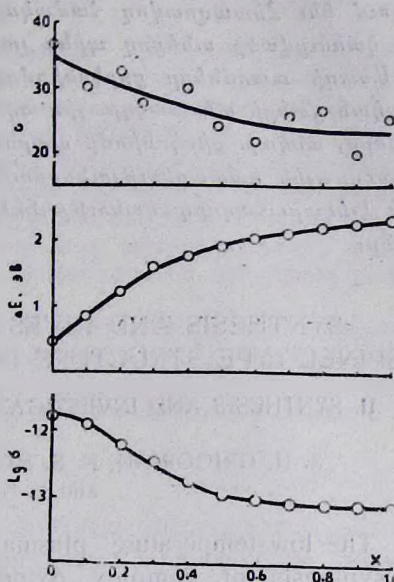


Рис. 3. Зависимость электропроводности (σ), ширины запрещенной зоны (ΔE) и диэлектрической постоянной (ϵ) соединений $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ от состава при 20° .

Таким образом, показана возможность синтеза тугоплавких сложных оксидов составов $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ в низкотемпературной плазме кислород-водородного пламени. При обжиге в одинаковых режимах соединения одинаковых составов синтезированные керамической технологией в низкотемпературной плазме, имеют одинаковые кристаллические строения и свойства. В системе $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизующихся в структуре обращенной шпинели. Замещение атомов олова атомами циркония приводит к постепенному тетрагональному искажению кубической решетки шпинели ортостаната цинка. Методом ЯГР спектроскопии установлено, что в полученных соединениях ионы Sn^{4+} занимают исключительно октаэдрические пустоты кислородного окружения. Замена этих ионов ионами Zr^{4+} приводит к искажению кубического окружения четырехзарядного катиона.

ԴՅՎԱՐԱՀԱՆԱԿ ԲԱՐԴ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՑԱԾՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՊԼԱԶՄԱՑՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

II. $Zn_{2-x}Sn_{1+x}Zr_xO_4$ ԲԱՂԱԳՐՈՒԹՅԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Հ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Ն. Ս. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Լ. Հ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ

$Zn_{2-x}Sn_{1+x}Zr_xO_4$ բաղադրության բարդ օքսիդները սինթեզվել են ցածր ջերմաստիճանային պլազմայում և կերամիկական եղանակով: Անկախ ստացման եղանակից միևնույն բաղադրության միացությունների ռենտգենազոնումները, մեսսրաուերյան սպեկտրները և էլեկտրական հատկությունները համընկնում են: Հետազոտվող համակարգում հայտնաբերվել է դարձված շափնելի կառուցվածք ունեցող պինդ լուծույթների անընդհատ շարք:

Անագի ատոմները ցիրկոնիումով փոխարկելիս տեղի է ունենում բյուրեղական ցանցի տետրաէդրային աղավաղում: Ցույց է տրված, որ Sn^{4+} և Zr^{4+} իոնները, անկախ ցիրկոնիումի պարունակությունից, գտնվում են բացառապես օկտաէդրային դատարկություններում: Չափվել են սինթեզված միացությունների էլեկտրահաղորդականությունները և դիէլեկտրիկական թափանցելիությունը:

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF OXIDES WITH SPINEL-TYPE STRUCTURE IN LOW-TEMPERATURE PLASMA

II. SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF $Zn_{2-x}Sn_{1+x}Zr_xO_4$ COMPOUNDS

R. H. GRIGORIAN, N. S. HOVHANNISSIAN, H. G. BABAYAN
and L. H. GRIGORIAN

The low-temperature plasma of hydrogen-oxygen has been used for synthesis of complex oxides of $Zn_{2-x}Sn_{1+x}Zr_xO_4$ composition. An identity of X-ray spectra of the compounds obtained by the ceramic and plasma methods has been established. It has been shown that the substitution of tin atoms by zirkonium atoms results some tetrahedral distortion of cubic symmetry of crystal lattice.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Р. А., Григорян Л. А., Бабалян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 4, с. 231.
2. Григорян Р. А., Бабалян Г. Г., Григорян Л. А. — Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ереван, ЕГУ, 1981, вып. 2, с. 269.
3. Григорян Р. А., Ованесян Н. С., Бабалян Г. Г., Григорян Л. А. — Материалы четвертого республиканского совещания по неорганической химии. Ереван, 1976, с. 165.
4. Choisset J., Deschavres A., Raveau B. — C. r. Acad. Sci., 1968, v. C266, № 8, p. 543.
5. Nogues M., Poix P. — Ann. chim. (France), 1972, v. 7, № 5, p. 301.
6. Nogues M., Poix P. — C. r. Acad. sci., 1970, v. 271, № 16, p. 995.
7. Dupuis T., Lorenzelli V. — Ann. Chimica, 1967, v. 57, № 4, p. 391.
8. Wells A. F. — Structural Inorganic Chemistry. Oxford, Clarendon Press, 1962, p. 1056.