

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

III. СРАВНИТЕЛЬНОЕ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВОВ $Zn_{1-x}Ti_xFe_xO_4$ СИНТЕЗИРОВАННЫХ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ И ПО КЕРАМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Л. А. ГРИГОРЯН, Р. А. ГРИГОРЯН и Г. Г. БАБАЯН

Научно-производственное объединение «Камень и силикаты», Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 9 XII 1989

Соединения составов $Zn_{1-x}Ti_xFe_xO_4$ были синтезированы методами низкотемпературной плазмы и керамической технологии. Установлена идентичность соединений одинаковых составов, синтезированных разными способами. Замещение атомов цинка и титана в ортотитанате цинка, имеющего структуру обращенной шпинели, атомами железа (III) не приводит к искажению кубической симметрии кристалла. Атомы железа замещают цинк и титан, находящиеся в октаэдрических позициях, что приводит к образованию нормальной шпинели.

Рис. 1, табл. 2, библ. смылок 6.

Синтез соединений с постепенным замещением атомов олова атомами титана или циркония в ортостаннате цинка по керамической технологии и в низкотемпературной плазме водород-кислородного пламени показал полную идентичность соединений с одинаковыми составами, независимо от способа получения [1, 2]. Замещение атомов титана атомами олова в ортотитанате цинка привело к непрерывным твердым растворам, область гомогенности которых простирается во всем интервале концентраций. При этом с увеличением содержания олова наблюдается небольшое тетрагональное искажение решетки обращенной кубической шпинели, что было установлено рентгенографически [3], а позже подтверждено методом мессбауеровской спектроскопии [1]. Замена атомов титана атомами циркония приводит к более значительному тетрагональному искажению решетки [2], что является результатом эффекта Яна-Теллера для частично заполненных оболочек у циркония (IV) [2]. Аналогичное тетрагональное искажение решетки наблюдалось также при замене атомов цинка и олова атомами марганца (d^5s^2) [4]. Представляет теоретический и практический интерес замещение атомов титана, циркония и олова атомами других элементов в ортостаннате, ортоцирконате и ортотитанате цинка. Настоящее сообщение посвящено исследованию возможности замены атомов титана и цинка атомами железа в ортотитанате цинка. В данном случае предлагается одновременное замещение ионов Zn^{2+} и Ti^{4+} ионами Fe^{3+} , что кажется возможным из-за близости их радиусов (0,071; 0,068 и 0,068 нм, соответственно) [5]. Проведено также срав-

нительное рентгенографическое исследование соединений составов $Zn_{2-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$, синтезированных по керамической технологии и в низкотемпературной плазме, с целью установления идентичности соединений одинаковых составов, полученных этими способами. В отличие от керамической технологии при синтезе в плазме проведения многочасовой термической обработки шихты не требуется. Отпадает также необходимость проведения трудоемких операций по повторному размельчению и перемешиванию. При применении низкотемпературной плазмы водород-кислородного пламени синтез осуществляется в жидкой плавленной фазе и длится не более 1—2 мин.

В качестве исходных веществ были использованы оксиды цинка, титана (IV) и железа (III) марки «х.ч.». Навески рассчитанных количеств оксидов тщательно размельчались и перемешивались в агатовой ступке и прессовались в виде таблеток. Синтез в низкотемпературной плазме водород-кислородного пламени осуществлялся в описанной ранее установке [6]. Синтез по керамической технологии осуществляли в муфельной печи с силитовыми нагревателями. Смеси составов $(2-x)ZnO \cdot (1-x)TiO_2 \cdot xFe_2O_3$ $x = 0 \div 1$ с интервалом 0,1 после размельчения и брикетирования прокаливались сначала при 1173 К в течение 10 ч, а затем при 1473 К в течение 96 ч. С целью инвентаризации структуры и свойств соединений одинаковых составов, полученных разными способами, все образцы подвергались отжигу в течение 8 ч при 1173 К. Рентгенографические исследования проводили методом порошка на установке «УРС-55» с использованием K_{α_1} -излучений медного анода. Использовалась камера «РДК-57» с асимметричным расположением пленки. Все полученные соединения подвергались рентгенографическому исследованию. Сравнение полученных рентгенограмм показало, что соединения одинаковых составов, синтезированные в низкотемпературной плазме и по керамической технологии, имеют идентичное строение. Из построенных штрих-диаграмм видно, что в системе $Zn_{2-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, область гомогенности которых простирается по всему интервалу значений «х». Все полученные рентгенограммы были индуцированы в кубической системе. Значения межплоскостных расстояний, соответствующих наиболее интенсивным отражениям, приведены в табл. 1. Применение правил погасаний позволило установить, что все синтезированные соединения принадлежат к пространственной группе $Fd\bar{3}m$. Число формульных единиц в элементарной ячейке всех синтезированных соединений равно 8. Значения параметров элементарных ячеек соединений разных составов приведены в табл. 2. Эти результаты показывают, что даже при полной замене ионов Ti^{4+} и до 50% ионов Zn^{2+} на ионы Fe^{3+} параметры элементарной ячейки и плотности соединений не подвергаются заметным изменениям. Некоторая тенденция уменьшения значения параметра «а» не превышает значения ошибки его определения и поэтому требует дополнительного подтверждения (рис.).

Ортитанат цинка кристаллизуется в структуре обращенной шпинели [5], где половина атомов цинка занимает тетраэдрические, а

другая половина—октаэдрические пустоты подрешетки кислорода. Атомы титана находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Следовательно, в элементарной ячейке кристалла из 16 атомов цинка в тетраэдрических позициях находятся только 8. Остальные 8 атомов цинка и 8 атомов титана занимают октаэдрические пустоты. Известно также, что феррат $ZnFe_2O_4$ кристаллизуется в структуре нормальной шпинели, где атомы цинка занимают только тетраэдрические пустоты, а атомы железа—октаэдрические [5].

Таблица 1

Межплоскостные расстояния соответствующих наиболее интенсивным отражениям на рентгенограммах соединений состава $Zn_{2-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$

I отн. ед.	hkl	Межплоскостные расстояния, Å						
		$x = 0$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,5$	$x = 0,6$	$x = 0,8$	$x = 1,0$
6	200	2,983	2,980	2,958	3,00	2,977	3,026	3,016
10	311	2,541	2,545	2,532	2,548	2,552	2,568	2,550
5	400	2,111	2,108	2,097	2,111	2,114	2,124	2,113
5	422	1,722	1,724	1,715	1,724	1,726	1,729	1,717
8	333	1,570	1,625	1,615	1,624	1,628	1,630	1,615
8	440	1,489	1,460	1,485	1,470	1,477	1,490	1,489
6	553	1,097	1,003	1,096	1,099	1,102	1,101	1,000
5	662	0,973	0,974	0,973	0,965	0,974	0,980	0,976
5	844	0,862	0,862	0,861	0,861	0,861	0,864	0,869
5	666	0,812	0,818	0,816	0,817	0,816	0,816	0,812

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки и плотности соединений $Zn_{2-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$, синтезированных в низкотемпературной плазме и по керамической технологии (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$)

x	Низкотемпературная плазма			Керамическая технология		
	a, Å	плотн., г/см ³		a, Å	плотн., г/см ³	
		рентген.	пикн.		рентген.	пикн.
0,0	8,476 ± 0,015	5,296	5,3	8,475 ± 0,015	5,294	5,2
0,1	8,475 ± 0,020	5,290	5,3	8,480 ± 0,015	5,281	5,2
0,2	8,468 ± 0,015	5,300	5,3	8,480 ± 0,025	5,278	5,1
0,3	8,465 ± 0,015	5,302	5,2	8,475 ± 0,015	5,284	5,1
0,4	8,460 ± 0,020	5,308	5,1	8,460 ± 0,025	5,308	5,2
0,5	8,460 ± 0,015	5,304	5,2	8,480 ± 0,020	5,267	5,2
0,6	8,458 ± 0,015	5,305	5,1	8,478 ± 0,015	5,268	5,1
0,7	8,455 ± 0,020	5,307	5,2	8,485 ± 0,015	5,249	5,1
0,8	8,455 ± 0,015	5,304	5,2	8,495 ± 0,030	5,229	5,0
0,9	8,448 ± 0,015	5,313	5,2	8,455 ± 0,015	5,300	5,1
1,0	8,450 ± 0,015	5,306	5,1	8,460 ± 0,020	5,286	5,1

Отсюда следует, что при постепенном введении атомов железа, взамен атомов цинка и титана они замещают преимущественно те атомы цинка, которые находятся в октаэдрическом кислородном окружении. В результате в октаэдрических пустотах оказываются почти

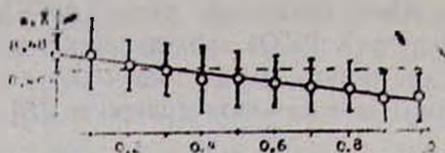


Рис Зависимость параметра элементарной ячейки от состава соединений $Zn_{1-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$ (вертикальные отрезки показывают величину доверительного интервала при $P = 0,95$)

все атомы железа. Таким образом, структура обращенной шпинели по мере изменения значений x от 0 до 1 постепенно переходит в структуру нормальной шпинели, а формулу соединений исследованной системы можно записать в виде: $Zn|Zn_{-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}|O_4$, где в скобках указаны атомы, находящиеся в октаэдрических пустотах.

ՇՊԻՆԵԼԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾ ՌԻՆՏՈՂ ԲԱՐԴ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՑԱԾՔ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՊԼԱԶՄԱՅՈՒՄ

III $Zn_{1-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Բ. Ա. ԳՐԻԳՐԻԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

$Zn_{1-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$ բաղադրության միացությունները սինթեզվել են ցածր շերտատիճանային պլազմայում և կերամիկական եղանակով: Ռինտ-գենագրաֆիկ եղանակով ցույց է տրվել, որ միևնույն բաղադրության նմուշները անկախ ստացման եղանակից ունեն միատեսակ կառուցվածք: Պարզվել է, որ Zn^{2+} և Ti^{4+} իոնները Fe^{3+} իոններով փոխարկելիս ցինկի օրթոտիտանատի դարձված շպինելի կառուցվածքը փոխարկվում է նորմալ շպինելի կառուցվածքի առանց խորանարդային սիմետրիայի փոփոխության:

SYNTHESIS OF THE COMPLEX SPINEL-TYPE OXIDES IN THE LOW-TEMPERATURE PLASMA

III. X-RAY STUDY OF $Zn_{1-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$ SYSTEMS PREPARED IN THE LOW-TEMPERATURE PLASMA BY THE CERAMIC METHOD

L. A. GRIGORIAN, R. A. GRIGORIAN and H. G. BABAYAN

The similarity of $Zn_{1-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$ compounds with the same composition synthesized by different methods has been shown.

The substitution of zinc and titanium atoms in zinc orthotitanate with the inverse spinel-type structure by iron (III) atoms doesn't lead to the distortion of cubic symmetry of the crystal. Since iron atoms substitute zinc and titanium atoms disposed in octohedric positions, it results in the formation of normal spinel-type structure.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян Р. А., Григорян Л. А., Бабаян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 4, с. 231.
2. Григорян Р. А., Ованесян Н. С., Бабаян Г. Г., Григорян Л. А. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 232.
3. Lo'gering E. K. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, v. 17, B-1, p. 268.
4. Nogues M., Poix P. — C. r. Acad. Sci., 1970, v. C27, № 16, p. 995.
5. Wells A. F. — Structural Inorganic Chemistry, Oxford, Clarendon Press, 1962, p. 468.
6. Григорян Р. А., Бабаян Г. Г., Григорян Л. А. — Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ереван, Изд. ЕГУ, 1981, вып. 1, с. 269.

Армянский химический журнал, т. 44, № 5, стр. 283—289 (1991 г.)

УДК 535.37:666.112.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СТРОНЦИЙБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

Г. М. АБРАМЯН и Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 XI 1989

Исследованы стеклообразование и кристаллизационная способность стекол систем $\text{SrB}_2\text{O}_7 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{rF}_2 (\text{R} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba})$.

На основе анализа концентрационных зависимостей t_d , $\Delta t_{\text{кр}}$, d , V , дилатометрических и вязкостных характеристик стекол сделан вывод о характере влияния Al_2O_3 и фторида на свойства и структуру стронцийборатных стекол.

Рис. 3, табл. 1, библиографический список 13.

Области применения новых стеклообразующих боратных систем достаточно обширны и разнообразны. Стронцийсодержащие стеклообразующие расплавы до недавнего времени рассматривались для разработки новых составов глазурей и некоторых специальных стекол. В последнее время на основе стронцийсодержащих систем (как силикатных, так и боратных) синтезированы технические ситаллы, стекла, поглощающие рентгеновские и γ -лучи, а также электровакуумные и т. д. [1].

В настоящей работе изучены стеклообразование и свойства новой неизученной системы на основе бората стронция, оксида алюминия и щелочно-земельных фторидов. Присутствие в исследованных стеклах условного стеклообразователя Al_2O_3 связано с исключительно благоприятным влиянием на увеличение таких важных характеристик стекол, как химическая и кристаллизационная устойчивость, механические и электрические характеристики и т. д. Стеклообразование фторсодержащих боратных расплавов рассматривалось нами с точки зрения эффекта температуры ликвидуса. Такой подход позволил также определить оптимальную область составов, при стекловании расплава которых можно ожидать получение устойчивых к кристаллизации стекол.