

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

V. СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВОВ $Zn_2Ti_{1-x}Zr_xO_4$

А. А. ГРИГОРЯН, Р. А. ГРИГОРЯН, Г. Г. БАБАЯН и С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 VI 1993

Ранее были исследованы псевдобинарные системы Zn_2TiO_4 – Zn_2SnO_4 [1], Zn_2SnO_4 – Zn_2ZrO_4 [2], Zn_2TiO_4 – $Zn_2Fe_2O_4$ [3] и Zn_2SnO_4 – $Zn_2Fe_2O_4$ [4]. Было установлено, что все они представляют собой непрерывные ряды твердых растворов. Замена атомов цинка и титана на атомы железа (III), замена атомов титана на атомы олова в ортотитанате цинка, а также замена атомов цинка и олова атомами железа (III) в ортостаннате цинка не приводят к искажению кубической симметрии кристаллической решетки. Замена атомов цинка и титана (олова) атомами железа (III) приводит к постепенному переходу решетки обращенной шпинели к структуре нормальной шпинели. При частичной или полной замене атомов олова атомами циркония наблюдается тетрагональное искажение кубической решетки, усиливающееся с повышением содержания циркония.

Все вышеназванные соединения были синтезированы двумя способами: плавлением смесей исходных оксидов в низкотемпературной плазме водород-кислородного пламени и по керамической технологии, что является наиболее распространенным способом синтеза тугоплавких сложных оксидов. Сравнение

рентгенографических параметров показало, что соединения одинаковых составов, полученные названными двумя способами и подверженные обжигу, идентичны.

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию соединений составов, получаемых заменой атомов титана в ортотитанате цинка атомами циркония. Повышенный интерес к титанатам и твердым растворам, получаемых на их основе, обусловлен их теоретическим и практическим значением (сегноэлектрики, объемные сопротивления, СВЧ-керамика и др.) [5,6]. Эти вещества отличаются механической прочностью и химической устойчивостью, что, несомненно, повышает их практическую ценность.

Замена атомов титана атомами циркония кажется возможным не только из-за близости их ионных радиусов (0,061 и 0,072 нм, соответственно [7]), но и их склонности к тетраэдрической координации.

Синтез исследуемых соединений проводился в низкотемпературной плазме и параллельно по керамической технологии [4]. ИК спектры синтезированных соединений снимали на спектрокопе "UR-10" в области частот $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили прессованием с порошком KBr.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния в кристалле соединения состава $\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_4$, синтезированного в низкотемпературной плазме и по керамической технологии

hkl	J	Межпл.расст., Å		hkl	J	Межпл.расст., Å	
		плазма	керамич.			плазма	керамич.
111	30	4,9800	4,9975	642	10	1,1503	1,1506
113	100	2,6381	2,6378	733	20	1,05331	1,0533
400	80	2,1485	2,1490	662	10	0,9870	0,9872
333	10	1,6663	1,6660	844	50	0,8804	0,8805

Сравнение рентгенограмм соединений составов $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ с $x=0\div1,0$, синтезированных через интервал $x=0,1$, показало, что соединения одинаковых составов, синтезированных разными способами, являются идентичными. В качестве иллюстрации в табл.1 приведены значения межплоскостных расстояний соеди-

нений состава $Zn_2Ti_{1-x}Zr_xO_4$, синтезированного в низкотемпературной плазме и по керамической технологии. Ренттенограмма соединения состава Zn_2TiO_4 была индцирована в кубической системе с параметром $a=8,474 \text{ \AA}$ ($z=8$, $d_{\text{рентг}}=5,299 \text{ г/см}^3$, $d_{\text{поном}}=5,2 \text{ г/см}^3$), который находится в удовлетворительном согласии с литературными данными [8,9]. Применение закона погасаний подтвердило, что оно принадлежит к пространственной группе $Fd3m$ [10] и имеет структуру шпинели. Построенные штрихдиаграммы рентгеновских отражений показали, что исследуемая система представляет собой непрерывный ряд твердых растворов. Введение минимального количества циркония (в нашем случае 0,1 моля) приводит к ощутимому тетрагональному искажению кристаллической решетки. Дальнейший рост содержания циркония приводит к еще большему искажению кубической симметрии шпинели.

Таблица 2

Параметры элементарных ячеек и плотности соединений составов $Zn_2Ti_{1-x}Zr_xO_4$, синтезированных в низкотемпературной плазме

Соединение	Параметры элемент. ячейки			Плотность, г/см^3	
	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	c/a	рентген.	поном.
Zn_2TiO_4	8,474	8,474	1,0000	5,299	5,2
$Zn_2Ti_{0,9}Zr_{0,1}O_4$	8,511	8,573	1,0075	5,353	5,2
$Zn_2Ti_{0,8}Zr_{0,2}O_4$	8,568	8,714	1,0120	5,401	5,3
$Zn_2Ti_{0,7}Zr_{0,3}O_4$	8,624	8,848	1,0260	5,425	5,3
$Zn_2Ti_{0,6}Zr_{0,4}O_4$	8,680	8,985	1,0351	5,444	5,3
Zn_2ZrO_4	8,740	9,120	1,0435	5,455	5,3

В табл.2 и 3 приведены определенные для всех синтезированных соединений параметры элементарных ячеек. Тетраздрическое искажение кубической симметрии кристалла может быть вызвано эффектом Яна-Теллера, усиливается при введении циркония вследствие большей несимметричности орбиталей последнего по сравнению с титаном. При этом предполагается значительная доля ковалентности химических связей с октаэдрически расположенными атомами кислорода.

Аналогичное искажение структуры было установлено методом ЯГР спектроскопии в ортостаннате цинка при замене атомов олова атомами циркония [2]. Как и можно было ожидать, этот эффект проявляется сильнее при введении марганца (III) в ортостаннат цинка [11].

Таблица 3

Параметры элементарных ячеек и плотности соединений составов $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$, синтезированных по керамической технологии

Соединение	Параметры элемент. ячейки			Плотность, г/см ³	
	a, Å	c, Å	c/a	рентген.	поком.
Zn_2TiO_4	8,478	8,478	1,0000	5,292	5,2
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_4$	8,513	8,570	1,0067	5,378	5,2
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_4$	8,571	8,713	1,0166	5,413	5,2
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_4$	8,623	8,815	1,0259	5,428	5,3
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_4$	8,681	8,954	1,0314	5,448	5,3
Zn_2ZrO_4	8,743	9,112	1,0422	5,456	5,3

На ИК спектрах установлено наличие четырех хорошо выраженных максимума при частотах 415, 510, 460-470 и 635 см^{-1} . Первый из них нами приписывается валентным колебаниям атомов кислорода в тетраэдре ZnO_4 (в литературе поглощение в области 420 см^{-1} приписывается октаэдру ZnO_6 [12]). В области частот накладываются колебания октаэдров TiO_6 и ZnO_6 . Валентное колебание группы ZrO_6 наблюдается при частотах 510 и 635 см^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян Р.А., Григорян Л.А., Бабаян Г.Г. — Арм. хим. ж., 1989, т.42, №4, с.231.
2. Григорян Р.А., Оганесян Н.С., Григорян Л.А., Бабаян Г.Г. — Арм. хим. ж., 1990, т.43, №4, с.232.
3. Григорян Л.А., Григорян Р.А., Бабаян Г.Г. — Арм. хим. ж., 1991, т.44, №5, с.219.
4. Григорян Р.А., Григорян Л.А., Григорян С.К., Бабаян Г.Г. — Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.121.
5. Кривобок В.И., Горботова Т.А., Шагинян Л.Р. — Изв. АН СССР, неорг. мат., 1984, т.20, №12, с.2057.
6. Патент 53-17756, 1978, Япония / О.Такаси, О.Сигео, О.Юдза. — Изобретения в СССР и за рубежом, вып.112, №24, 1978.

7. Уэллс А. — Структурная неорганическая химия. М., Мир, 1987, т.1, с.373.
8. Vinsent H., Jobert J.C., Durif A. — Bull. Soc. chim. France, 1966, №1, p.246.
9. Delamoye P., Billet Y. Morganstern-Battlarau I., Michel A. — Bull. Soc. France mineral et cristallogr., 1967, v.90, №4, p.585.
10. Миркин Л.И. — Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Изд. физ-мат. лит., 1961, с.436.
11. Nogeus M., Poix P. — Ann. chim. (France), 1972, v.7, №5, p.301.
12. Портников Н.В., Савенко В.Г., Сидорова О.В. — ЖНХ, 1983, т.2, №7, с.1653 .