

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه تبریز  
دانشکده شیمی

پایان نامه :

برای دریافت درجه فوق لیسانس (کارشناسی ارشد) از دانشگاه تبریز

موضوع :

تهیه و بررسی خواص اکسیدهای سته تایی قلع-آنتیموان و کلسیم

استاد راهنما :

جناب آقای دکتر عبدالعلی عالمی

به کوشش :

بهجت طارانی

دیماه ۱۳۶۹

تایپ و تنظیم از : پیام  
تبریز : جنب انتشارات نیما

۳۹۱۹۰

016437

۱۳۸۰ / ۱۰ / ۲۱

از آقایان محمد آرمین محمدی و  
سید علی محمدی

### تقدیم به :

پدر و مادر عزیز و ارجمندم که سراسر زندگی خود را مدیون  
آنها هستم و هیچ کلامی رایای ستایش از فداکاریها و  
هیچ یادداشت دنیوی رایای جبران زحماتشان نیست.  
صمیمانه دستهای شما را می‌بوسم .

تقدیم به :

برلادران مهربانم و خواهر گرامیم که همواره مشوق

من بوده اند .

از جناب آقای دکتر عبدالعلی عالمی که در طی انجام این تحقیقات  
اینجا نب را راهنمایی و کمک نموده اند کمال تشکر و قدردانی را می‌نمایم.

## باسپاسگزاری از:

- استاد محترم دکتر علی اکبر خاندان که با راهنماییهای خود در زمینه های فنی و علمی اینجانب را یاری نموده اند.
- دکتر حسن بیدادی بخاطر کمکهایشان در اندازه گیری هدایت الکتریکی نمونه ها.
- آقای محمد عابدینی کارشناس ارشد فیزیک که در رسم اسپکترومتر و دیفرانسیون اشعه X نمونه ها کمال همکاری را مبذول داشته اند.
- تمامی اساتید محترم و کارکنان گروه شیمی بالافض بخش شیمی معدنی که همواره از کمکهای آنان سودجسته ام.
- مسئولین بخش کتابخانه دانشکده علوم و شیمی بویژه خانم مصطفوی و خانم عباسپور که در کارهای کتابخانه ای با اینجانب همکاری داشته اند.
- مسئولین محترم مرکز پژوهشهای خواص مواد و نیرو و آزمایشگاه دستگاهی دانشگاه تهران که اجازه استفاده از کوره و دستگاه FTIR را بمانده اند.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	چکیده
	بخش اول
	I- اکسیدهای مختلط
۱	
۲	I-1- ساختمان اکسیدهای مختلط
۵	I-2- خنثائیت بار الکتریکی وشعاع یونی
۶	I-3- هدایت الکتریکی
۷	I-4- فعالیت کاتالیتیکی وخواص نیمه‌های دی
۹	- اثر تغییرنسبتهای ترکیبی
۱۰	- اثر فشار اکسیژن
۱۱	- اثر دما
۱۲	I-5- رفتار الکتروشیمیایی اکسیدهای سه‌تایی
۱۳	I-6- خواص وساختمان آنتیموناتها
۱۴	
	بخش دوم
	II-1- تکنیکهای اساسی مورد استفاده
۱۶	
	II-2- مواد مورد نیاز
۱۹	
	بخش سوم
	III- آنتیموناتهاهای کلسیم‌قلع
	III-1- واکنش بین اکسید آنتیموان وکلسیم
۲۱	
	III-1-1- تری اکسید آنتیموان
۲۱	
	III-1-2- پنتا اکسید آنتیموان
۲۲	
	III-1-3- تترا اکسید آنتیموان
۲۳	
	- پراش اشعه X
۲۵	

۳۳	III-۲- واکنش بین اکسیدهای آنتیموان - کلسیم و قلع
۳۳	III-۲-۱- تهیه ترکیب $\text{CaSnSb}_2\text{O}_6$
۳۴	III-۲-۲- آنالیز $\text{CaSnSb}_2\text{O}_6$
۳۴	(a) بررسی طیف حاصل از دیفرانسیون اشعه X
۳۷	(b) واکنش اکسیداسیون
۳۷	(c) بررسی طیف FTIR
۳۷	(d) تاثیر شرایط آزمایش بر مواد سازنده
۳۹	(e) آنالیز شیمیایی
۴۲	III-۳- اندازه گیری هدایت الکتریکی
۴۳	III-۴- مطالعه واکنش در حالت $n > 1$
۴۳	III-۴-۱- نتایج دیفرانسیون این دسته از ترکیبات
۴۷	III-۴-۲- مطالعه با IR
۴۹	III-۴-۳- مطالعه واکنش $n > 4$
۵۱	- آنالیز با اسپکترومتر IR
۵۴	- مطالعه پایداری ترکیب $n = 6$
۵۹	- هدایت الکتریکی
۶۱	بحث و نتیجه گیری
۶۳	مراجع



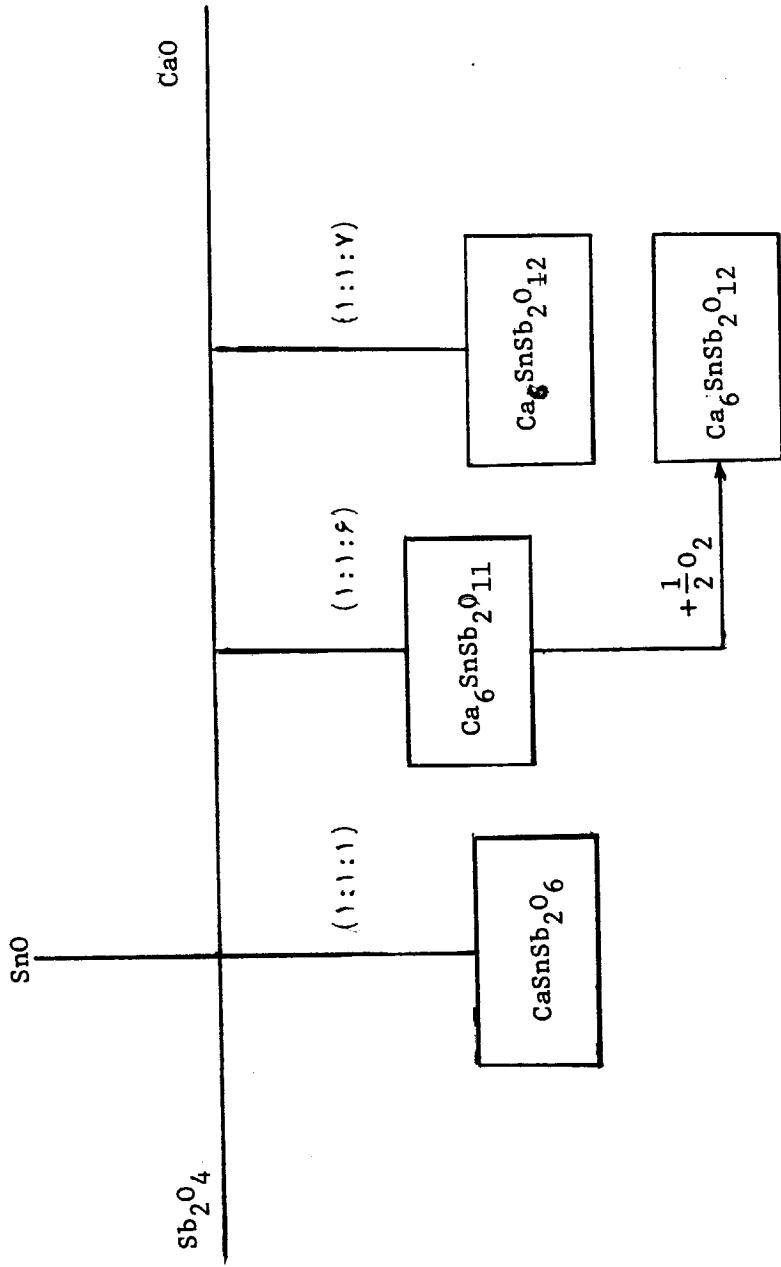
### چکیده :

اکسیدهای مختلط سه تایی می‌توانند با یافتن شرایط مناسب برای اجرای واکنش تهیه گردند این ترکیبات از اکسیدهای متفاوت بوده که معمولاً "دردها های بالا قابل تهیه هستند و کاربرد بسیار متنوعی دارند. بویژه تهیه فیلمهای نیمه هادی و دی الکتریک این ترکیبات بطور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته است .

در گزارش حاضر تهیه اکسیدهای سه تایی آنتیمونات قلع - کلسیم مورد بررسی قرار گرفته و اثر تغییر نسبتهای ترکیبی اکسید کلسیم بر روی این سیستم و همچنین هدایت الکتریکی و اکسیداسیون ترکیبات حاصله مطالعه شده است. نتایج حاصله مشخص وجود ترکیباتی حد واسط بین آنتیمونیت‌های (III) و آنتیمونات‌های (V) بوده و در نسبت اختلاطی (۱:۱:۱) ترکیبی با فرمول  $\text{CaSnSb}_2\text{O}_6$  تهیه می‌شود و با تغییر نسبت ترکیبی اکسید کلسیم از یک به شش ترکیب  $\text{Ca}_6\text{SnSb}_2\text{O}_{11}$  با نقص اکسیژن بدست می‌آید که اکسیداسیون آن در هزار درجه سانتیگراد و مقایسه با ترکیب حاصله از اختلاط نسبتهای (۷:۱:۱) از سه اکسید مشخص وجود ترکیبی با فرمول  $\text{Ca}_6\text{SnSb}_2\text{O}_{12}$  بنا م‌آنتیمونات قلع و کلسیم این مطلب را قابل پیشگویی می‌نماید.

یادآوری کاربرد گسترده این نوع ترکیبات می‌تواند عامل مناسبی برای انجام

تحقیقات در این زمینه بوده باشد .



شمای کلی نمونه‌های تهیه شده

## بخش اول

### اکسیدهای مختلط

مطالعه واکنشهای حالت جامد به منظور تهیه مواد جدید و بررسی خواص آنها همانند حالت محلول از دیرباز متداول بوده و معمولاً "دربرگیرنده ترکیبات قابل توجهی از نظر کاربردی بوده است. در سال ۱۹۱۲ هـ و ال<sup>۱</sup> و تامان<sup>۲</sup> بررسی اصولی خود را درباره واکنش بین اجسام جامد بصورت پودر آغاز نمودند و متوجه شدند که ترکیبات معدنی می‌توانند در درجه حرارت‌هایی که خیلی پایین‌تر از نقطه ذوب آنهاست با یکدیگر ترکیب گردند. [۱]

مطالعات در زمینه اکسیدها نیز در زمره واکنشهای حالت جامد است که منجر به ایجاد اکسیدهای دوتایی و سه‌تایی شده که امروزه کاربرد وسیعی در صنایع و تکنولوژی دارند. اولین کاربرد در زمینه واکنش اکسیدها در سال ۱۹۲۵ توسط تامان شروع شده و مطالعاتی در زمینه واکنش اکسیدهای کلسیم، استرانسیم و کادمیم با اکسید آنتیموان انجام

1-Hedvall

2-Tamman

می‌دهد و چند آنتیمونیت جدید تهیه می‌نماید و قادر به تعیین ابعاد سلول واحد آنها نیز می‌گردد. [۲]

استال<sup>۱</sup> در سال ۱۹۴۳ کارهای تامان را در شرایط خلاء انجام داده و موفق به تهیه متا آنتیمونیتها و مطالعه بعضی از خصوصیات آنها می‌شود. [۳] روت<sup>۲</sup> و سننت<sup>۳</sup> در سال ۱۹۵۵ بر روی سیستم اکسیدهای منیزیم، کلسیم، قلع و تیتان بررسیهایی را انجام می‌دهند که چهار ترکیب سه تایی و شش ترکیب دو تایی را بطریق بررسیهای گرافیکی و دیفراکسیون اشعه X مورد شناسائی قرار می‌دهند که دارای خواص الکتریکی مناسبی می‌باشند [۴] همچنین فیلمهای نیمه هادی شفافی که خواص الکترونیکی دار در صورت لایه نازک بر روی سطوحی قابل تهیه بوده که بعنوان مثال لایه‌هایی از اکسید قلع با درصدهای متفاوتی از اکسید آنتیموان بر روی شیشه پیرکس مقاومت ۵۰ تا ده هزار اهم بر سانتیمتر مربع را ایجاد می‌نماید. [۵] مخلوط اکسیدهای SnO با Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> با SnO<sub>2</sub> در دمای ۹۳۰ درجه سانتیگراد قابل تهیه است و ماهیت اکسیدهای متشکله بستگی به مقدار گرمای داده شده دارد که این ترکیبات پایداری حرارتی و خواص کاتالیتیکی از خود نشان می‌دهند. [۶]

مطالعات گام<sup>۴</sup> و همکارانش بر روی آنتیموناته‌های فلزات قلیایی خاکی بیانگر

ظهور خاصیت ترمولومینانس<sup>۵</sup> در این ترکیبات بوده که بررسی خواص نوری از قبیل طیف نشری، تحریک شدگی و جذبی، بیان می‌دارد هرگاه این اجسام تحت نور ماوراء بنفش قرار گیرند

1-Stahl

3-Sennett

5-Thermo Luminescence

2-Roth

4-Gaume

بیشتر تحریک شده و شدت لومینانس متغیری را دارا خواهند بود که شدت این تغییرات با چگونگی شبکه ساختمانی بی ارتباط نمی باشد. استفاده از ترکیب فلوروکلوآپاتیت کلسیم در لامپهای فلورسانت که با یون  $Sb^{3+}$  فعال شده و ایجاد ترکیبی با خاصیت لومینانس را می نماید کاربرد این سری ترکیبات را بیان می دارد. [۷]

همچنین تعداد زیادی از اکسیدهای سه تایی در فرم پروسکیتی تهیه شده است که خواص مغناطیسی، الکتریکی و دی الکتریکی از خود نشان می دهند. در این زمینه میتوان اکسید مختلطی از نوع  $A(B_{1-x}B'_x)O_3$  که  $A=Ba$ ,  $B=Sn$ ,  $B'=Sb$  است را نام برد. مطالعات ساختمان کریستالی با استفاده از اشعه  $X$  نشان می دهد هرگاه مقدار آنتیموان  $X < 0.2$  باشد فاز مکعبی و اگر  $X > 0.2$  باشد در آن صورت ساختمان پیروکلر ظاهر می گردد [۸]

#### I-۱- ساختمان اکسیدهای مختلط

اکسیدهایی که دارای دو یاعده بیشتری از کاتیونهای متفاوت هستند اکثراً در یکی از چند شکل ساختمانی اساسی اسپینل<sup>۲</sup>، ایلمنیت<sup>۳</sup> و پروسکیت یافت می شوند. ساختمان اسپینل که شبکه ccp یونهای اکسید است که  $\frac{1}{8}$  مواضع خالی درون چهار وجهی ها بوسیله یونهای  $M^{2+}$  و  $\frac{1}{4}$  مواضع خالی درون هشت وجهی ها بوسیله یون  $M^{3+}$  اشغال شده اند. این ساختمان غالباً بصورت  $A[B_2]O_4$  مشخص می شود و یونهای B در درون هشت وجهی ها می باشد. یک شکل متفاوت دیگر، ساختمان وارونه اسپینل است  $B[AB]O_4$  که در آن نیمی از یونهای B در مواضع چهار وجهی هستند و یونهای A به همراه نیمی دیگر از یونهای B در

مواضع هشت وجهی می‌باشند. این وضع غالباً موقعی پیش می‌آید که یونهای A نسبت به یونهای B تمایل قویتری برای کوئوردیناسیون هشت وجهی داشته باشند. اسپینل‌های از نوع  $M^{IV}M_2^{II}O_4$  که تاکنون شناخته شده اند ساختمان وارونه اسپینل را دارند. همچنین عده زیادی از ترکیبات وجود دارند که ساختمان آنها اسپینل کج است در این ترکیبات فقط کسری از یونهای A در مواضع چهار وجهی هستند این وضع موقعی پیش می‌آید که تمایل یونهای A و B برای اشغال مواضع هشت وجهی و چهار وجهی در یک حدود باشد.

ساختمان ایلمنیت با فرمول عمومی  $ABO_3$  وقتی که اندازه‌های دو کاتیون A و B در یک حدود است اختیار می‌شود در اینجا ضروری نیست که با این دو کاتیون یکسان باشد البته تازمانی که جمع بار آنها ۶+ شود.

در ساختمان پروسکیت یونهای اکسید و کاتیون بزرگ‌تریک شبکه ccp تشکیل می‌دهند و کاتیون کوچکتر مواضع هشت وجهی را که منحصراً توسط یونهای اکسید تشکیل می‌شوند، اشغال می‌کنند. این ساختمان بوسیله بسیاری از اکسیدهای  $ABO_3$  اختیار می‌شود. در این اکسیدها اندازه یک کاتیون در حدود اندازه  $O^{2-}$  است و کاتیون دیگر خیلی کوچکتر است. بار کاتیونها متغیر است ولی مجموع بارها ۶+ است. [۹] بارهای مربوط به یونها اهمیتی ندارند ولی انباشتگی آنها باید بصورت فشرده و خنثی بودن الکتریکی آنها حفظ شود.

## II-۲- خنثا ئیت با الکتریکی و شعاع یونی

مهمترین اصل برای تشکیل اکسیدهای مختلط شعاع تاثیر یونها در شبکه تبلور می‌باشد که نبایستی تفاوت زیادی با یکدیگر داشته باشد. تجربه نشان داده است که اکسیدهای

مختلط در حرارت عادی تا موقعی پایدار هستند که شعاع تاثیر یونهای جا بجا شده به اندازه ۱۰ تا ۱۵ درصد با هم متفاوت باشند اما تمهای یونهای شبکه تبلور بطور محکم در موقعیتهای مختلف خود در شبکه قرار نگرفته اند این اتمها دارای ارتعاشاتی هستند که دامنه آن با زیاد شدن حرارت وسیعتر می گردد تا اینکه در حرارت معینی بحدی می رسد که از حد نیروی اتصال تجاوز می نماید و منجر به متلاشی شدن شبکه می گردد و به این ترتیب در حرارت معمولی دامنه ارتعاش اجزاء شبکه با بالا رفتن حرارت وسیعتر می گردد که انبساط حرارتی به انبساط شبکه منجر می گردد می توان انتظار داشت که قابلیت تشکیل اکسیدهای مختلط در حرارتی بالا تر با ید بیشتر گردد همچنین در جانشینی یونهایی که دارای شعاع یونی مشابه و ظرفیت های متفاوت هستند بالطبع تعادل ظرفیت ترکیب جسم با ید به نحوی برقرار گردد. [۱۰]

### I-۳- هدایت الکتریکی

اگر برای تشکیل یک بلور  $n$  اتم یا یون متراکم گردند در این صورت ترازهای انرژی مجزای اتمها برهم، تاثیر کرده و در داخل باندهای مجاز انرژی که بکمک فواصل انرژی از هم جدا شده اند گسترده می شوند. هر باندی می تواند،  $2nN$  الکترون را در خود جای دهد، که در آنجا  $n$  عبارت از درجه همترازی تراز انرژی اتمی است که در تشکیل باند شرکت می کنند. ساختمان الکترونی باند ترازهای انرژی یک جا مدنتیجه ای از اصل طرد (exclusion) است و می تواند از حل معادله شرودینگر سیستم نتیجه گیری گردد، اما بجای میدان پتانسیل کروی مناسب برای یک اتم ساده، تابع پتانسیل متغیری که دارای تناوبی از شبکه