

УДК 546.863.31:548.73:548.326:538.164

МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Sb_2O_3

© 2010 г. А. Е. Панасенко*, Л. А. Земнухова*, Н. Н. Баринов**

*Институт химии ДВО Российской академии наук, Владивосток

**Дальневосточный геологический институт ДВО

Российской академии наук, Владивосток

e-mail: panasenko@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 04.09.2008 г.

Исследован химический и фазовый состав образцов оксида сурьмы(III), полученных в разных условиях. С помощью сканирующего электронного микроскопа установлены размер и форма частиц. Изучено действие ультрафиолетового излучения на спектры диффузного отражения. Определены значения белизны, интегрального коэффициента отражения и светостойкости.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрос интерес к выяснению условий получения оксида сурьмы(III) с определенными параметрами. В настоящее время Sb_2O_3 широко используется в качестве наполнителя для красок и полимеров (как белый пигмент, УФ-фильтр, для увеличения адгезии, светорассеяния, огнестойкости материалов), для изготовления полупроводников, сорбентов, катализаторов, проводящих полимеров, и других материалов [1–7]. Однако при таком разнообразии областей применения выпускаемый промышленностью Sb_2O_3 стандартизируется в основном по содержанию некоторых примесей, а кристаллическая модификация, форма и размер частиц практически не учитываются, хотя эти параметры в значительной степени определяют свойства вещества, в том числе и оптические.

Целью настоящей работы является исследование влияния условий синтеза Sb_2O_3 на морфологию и оптические свойства вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В таблице представлен список исследованных образцов Sb_2O_3 , включающий торговые реактивы от российских и зарубежных производителей (1–3) и синтезированные нами (4–10). Оксид сурьмы(III) получали путем гидролиза $SbCl_3$ в растворе $NaHCO_3$ по методике [8] или в растворах борной кислоты, метабората натрия, аммиака, а также гидролизом фторидных соединений $Sb(III)$ раствором аммиака. Образованный в результате синтеза осадок отфильтровывали, промывали ацетоном на фильтре и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Содержание основного вещества устанавливали броматометрическим титрованием с точностью до 0.5 отн. % [9]. Фазовый состав образцов опре-

деляли методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в CuK_α -излучении; идентификацию полученных рентгенограмм выполняли по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2. Микрофотографии оксида сурьмы(III) получены на сканирующем электронном микроскопе EVO-50 XPRV (LEO, Германия). Спектры диффузного отражения образцов, которые перед фотометрическими измерениями спрессовывали в таблетки, снимали с помощью спектрофотометра Hitachi U-3010. Для определения светостойкости вещества повторно записывали спектры отражения после облучения поверхности оксида сурьмы(III) ртутной лампой при освещенности 900 лк в течение суток. Расчет белизны (W), интегрального коэффициента отражения (R) и светостойкости (C) проводили по стандартным формулам [10, 11]:

$$W = 2\rho_{430} - \rho_{670},$$

$$R = \sum_{430}^{670} \rho_i / 240,$$

$$C = \frac{R_{\text{обл}}}{R},$$

где ρ – коэффициент отражения, $R_{\text{обл}}$ – интегральный коэффициент отражения после облучения образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что оксид сурьмы Sb_2O_3 существует в двух кристаллических модификациях: кубической (сенармонтит) и орторомбической (валентинит) [12, 13]. Методом рентгенофазового анализа установлено, что реактив Sb_2O_3 производства фирмы Merck представляет собой чистый сенармонтит; образцы 5, 6 и 8 состоят только из

Химический, фазовый состав и оптические свойства оксида сурьмы(III) разного происхождения

№	Образец	Содержание Sb_2O_3 , %	Кристаллическая модификация (содержание фазы, % [16])	W , %	R , %	$R_{обл}$, %	C
1	“Реахим”*** партия 10 от 10.02	92.6	Валентинит (80) Сенармонтит (20)	69.7	76.7	74.0	0.97
2	“Нева Реактив”***, “ч.” партия 25 от 24.11.05	96.8	Валентинит (53) Сенармонтит (47)	80.7	82.3	79.0	0.96
3	Merck**, “chem. pure”	99.4	Сенармонтит (100)	86.0	93.4	81.8	0.88
4	$SbCl_3$	$NaHCO_3^*$ 97.9	Валентинит (96) Сенармонтит (4)	80.7	92.6	77.2	0.83
5	Отходы синтезов комплексных соединений $Sb(III)$ [14]	$NaHCO_3^*$ 97.9	Валентинит (100)				
6	$SbCl_3$, “Реахим”, “ос.ч.”	$H_3BO_3^*$ 98.4	Валентинит (100)	76.5	90.7	54.0	0.60
7	$SbCl_3$, “Реахим”, “ос.ч.”	$NaBO_2^*$ 97.7	Валентинит (68) Сенармонтит (32)	60.8	84.0	44.5	0.53
8	$SbCl_3$, “Реахим”, “ос.ч.”	NH_4OH^* 97.5	Валентинит (100)	74.4	90.7	45.3	0.50
9	SbF_3 , “Реахим”, “ч.”	NH_4OH^* 99.6	Валентинит (75) Сенармонтит (25)	58.1	82.7	42.9	0.52
10	$(NH_4)_2SbF_5$ [14]	NH_4OH^* 98.0	Валентинит (78) Сенармонтит (22)	62.0	82.5	39.3	0.48

Примечание. W – белизна, R – интегральный коэффициент отражения, $R_{обл}$ – интегральный коэффициент отражения после облучения вещества ультрафиолетом, C – светостойкость.

* Раствор.

** Производитель реактива.

валентинита, а остальные являются смесью сенармонтита и валентинита (таблица).

Согласно [15], обе кристаллические модификации Sb_2O_3 существуют в виде прозрачных бесцветных кристаллов. Сенармонтит кристаллизуется преимущественно в виде октаэдров. Форма кристаллов валентинита намного более разнообразна: призматические, удлиненные, перистые, веерообразные, пучковидные и звездчатые сростки, пластинчатые, зернистые агрегаты.

На микрофотографиях образцов оксида сурьмы(III) (рис. 1) видно, что частицы вещества представляют собой либо отдельные кристаллы в форме октаэдров, прямых или скошенных тригональных и гексагональных призм, стержней, либо кристаллы-двойники, различной формы сростки и агрегаты пластинчатых и игольчатых кристаллов, шары. Размер основной массы частиц варьирует от 0.1 до 25 мкм.

Результаты исследования оптических свойств оксида сурьмы(III) представлены в таблице и на рис. 2. Анализ спектров диффузного отражения образцов 1–10 показывает, что коэффициент отражения в области 400–900 нм незначительно зависит от длины волны и составляет 70–97%. С уменьшением λ он резко падает при 370 нм для валентинита и при 300 нм для сенармонтита. В диапазоне 190–290 нм значение ρ изменяется от 8

до 30%, т.е. наблюдается значительное поглощение в ультрафиолетовой части спектра.

Показано, что для различных образцов величина белизны варьирует от 58.1 до 86%, а интегрального коэффициента отражения – от 76.7 до 93.4%. Следует отметить, что наибольшие значения R наблюдаются у образцов с преобладанием одной фазы (3, 4, 6, 8).

О действии светового излучения на образцы Sb_2O_3 , исследованном по изменению спектра отражения после облучения таблетки вещества светом ртутной лампы, можно судить по величине $R_{обл}$. На рис. 2 приведены характерные спектры отражения образцов 2, 3 и 10 до и после облучения. Светостойкость вещества изменяется от 0.48 до 0.97 в зависимости от условий получения. Наибольшей светостойкостью характеризуются образцы 1–4, а образцы, полученные гидролизом соединений сурьмы(III) в других условиях (6–10), обладают меньшей светостойкостью.

Полученные результаты указывают на однозначную зависимость химического и фазового состава Sb_2O_3 от способа его получения. Определены условия образования однофазного β - Sb_2O_3 . Количественное содержание фаз в изученных образцах приведено в работе [16]. Неоднократное повторение опытов показало хорошую воспроизводимость результатов.

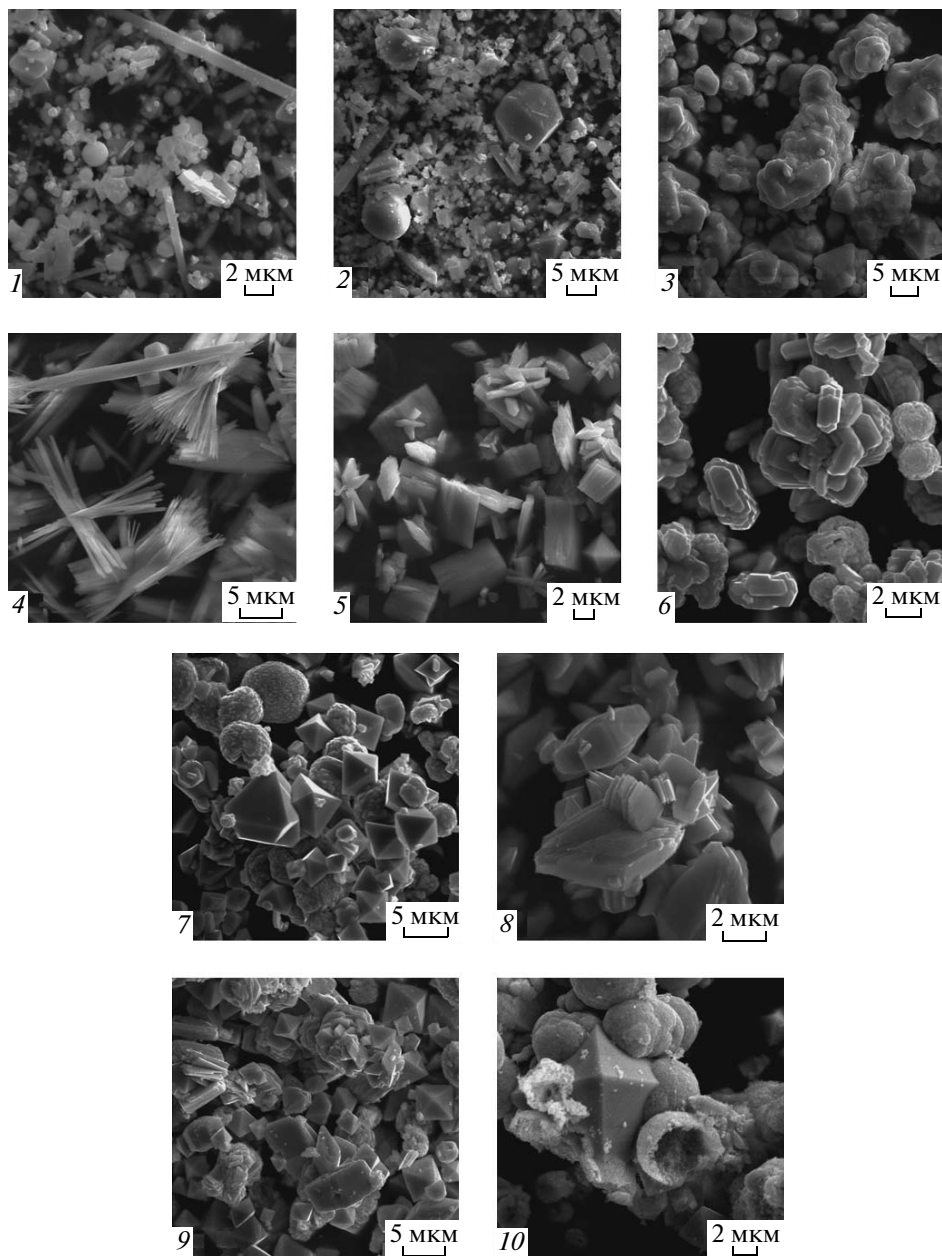


Рис. 1. Микрофотографии образцов Sb_2O_3 (нумерация согласно таблице).

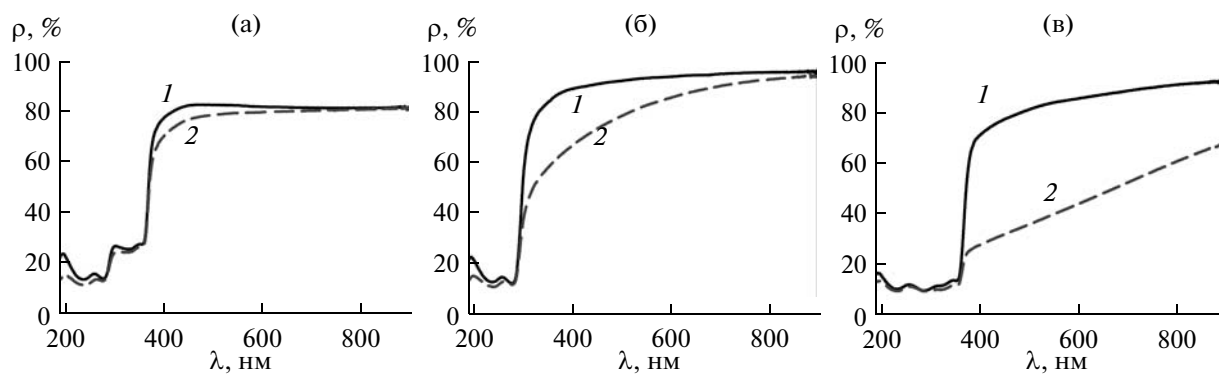


Рис. 2. Спектры отражения образцов Sb_2O_3 2 (а), 3 (б) и 10 (в) до (1) и после облучения (2).

Кристаллическая модификация синтезированного Sb_2O_3 , габитус кристаллов и форма частиц зависят от условий синтеза и определяются рядом факторов, таких как скорость роста кристаллов, скорость зародышеобразования, локальные микроградиенты концентраций и температуры, и другими, исследование которых не было целью настоящей работы.

Условия синтеза оксида сурьмы(III) и, следовательно, фазовый состав влияют и на его оптические свойства. Из таблицы видно, что минимальные значения белизны и светостойкости наблюдаются для образцов с содержанием сенармонита 22–32% (образцы 7, 9, 10). У этих же образцов наибольшее расхождение между значениями W и R , что говорит о значительной цветности данных веществ в видимой части спектра. Вероятно, именно наличие хроматических центров вызывает высокое поглощение излучения и является причиной низкой светостойкости данных образцов. Нужно отметить, что Sb_2O_3 , полученный конденсацией из газовой фазы (образцы 1 и 2), характеризуется исключительно высокой светостойкостью. Оптические свойства оксида сурьмы(III) не коррелируют явно с условиями его получения; они зависят от ряда параметров, таких как микропримеси посторонних элементов и дефекты кристаллической решетки, слабо поддающихся учету.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами химического и рентгенофазового анализа, сканирующей электронной и оптической микроскопии исследованы химический, фазовый состав и морфология частиц ряда образцов оксида сурьмы(III). На основании спектров диффузного отражения определены значения белизны, интегрального коэффициента отражения и светостойкости, связанные с условиями синтеза.

Работа выполнена при поддержке молодежного гранта ДВО РАН №06-III-B-04-110.

Авторы благодарят Н.Г. Галкина и К.Н. Галкина за предоставленную возможность проведения спектрометрических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pillep B., Behrens P.* Mechanical and Thermal Spreading of Antimony Oxides on the TiO_2 Surface: Dispersion and Properties of Surface Antimony Oxide Species // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. № 44. P. 9595–9603.
2. *Ye C., Meng G., Zhang L. et al.* A Facile Vapor-Solid Synthetic Route to Sb_2O_3 Fibrils and Tubules // *Chem. Phys. Lett.* 2002. № 363. P. 34–38.
3. *Гликутерн М.В.* Антипирены // *Полимерные материалы.* 2003. № 4. С. 21–23.
4. *Гликутерн М. В.* Антипирены // *Полимерные материалы.* 2003. № 5. С. 15–18.
5. *Zhang Y., Li G., Zhang J., Zhang L.* Shape-Controlled Growth of One-Dimensional Sb_2O_3 Nanomaterials // *Nanotechnology.* 2004. № 15. P. 762–765.
6. *Tan J., Shen L., Fu X. et al.* Preparation of Nanometer-Sized $(1-x)\text{SnO}_2 \cdot x\text{Sb}_2\text{O}_3$ Conductive Pigment Powders and the Hydrolysis Behavior of Urea // *Dyes Pigm.* 2004. № 61. P. 31–38.
7. *Гриценко А.Г.* Лекарственный препарат “Витасорб”: Пат. РФ № 2270684, 2006.
8. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 346–352.
9. *Немодрук А. А.* Аналитическая химия сурьмы. М.: Наука, 1978. 222 с.
10. *Беленький Е.Ф., Рискин И.В.* Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. 656 с.
11. *Михайлов М.М.* О возможности повышения радиационной стойкости порошков TiO_2 (рутил) прогреваем в кислороде // *Поверхность.* 2007. № 7. С. 102–106.
12. *Svensson Ch.* The Crystal Structure of Orthorhombic Antimony Trioxide, Sb_2O_3 // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1974. V. 30. P. 458–461.
13. *Svensson Ch.* Refinement of the Crystal Structure of Cubic Antimony Trioxide, Sb_2O_3 // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1975. V. 31. P. 2016–2018.
14. *Zemnukhova L.A., Davidovich R.L.* $^{121,123}\text{Sb}$ and ^{209}Bi Nuclear Quadrupole Resonance Study of Complex Compounds of Antimony(III) and Bismuth(III) in the Temperature Range 77–400 K // *Z. Naturforsch., A.* 1998. V. 53. P. 573–584.
15. *Брокгауз Ф.А., Ефрон И.А.* Энциклопедический словарь. М.: Эксмо-Пресс, 2005. 672 с.
16. *Панасенко А.Е., Земнухова Л.А., Игнатьева Л.Н. и др.* Фазовый состав оксида сурьмы(III) разного происхождения // *Неорган. материалы.* 2009. Т. 45. № 4. С. 452–458.