

УДК 539.216.539.26:546.162

ISSN 1729-4428 (Print)

ISSN 2309-8589 (Online)

В.Ф. Зінченко<sup>1</sup>, І.Р. Магунов<sup>1</sup>, Г.В. Вольчак<sup>1\*</sup>, О.С. Мазур<sup>1</sup>, О.Г. Єр'омін<sup>1</sup>,  
С.В. Кулешов<sup>2</sup>, П.Г. Дога<sup>1</sup>, А.В. Бабенко<sup>1,3</sup>

## Сульфідкування оксиду Цинку взаємодією із сульфідом Стибію

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Одеса, Україна, [vfzinchenko@ukr.net](mailto:vfzinchenko@ukr.net);

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна, [sergiykuleshov@gmail.com](mailto:sergiykuleshov@gmail.com);

<sup>3</sup>Одеський національний університет ім. І.І. Мечнікова, Одеса, Україна; [anton.octane.sr@gmail.com](mailto:anton.octane.sr@gmail.com)

Досліджено механізм взаємодії між ZnO та Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в інтервалі температур 500-700°C. Методами диференціального термічного аналізу, рентгенівської дифракції, спектроскопії дифузного відбиття та ІЧ-спектроскопії пропускання, а також термодинамічних розрахунків встановлено обмінний кислотно-основний механізм реакцій з видаленням найбільш леткого з продуктів – Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кінцевим і єдиним продуктом взаємодії в системі є ZnS кубічної модифікації (сфалерит) без фазових домішок. Конденсат містить переважно оксиди Стибію різного складу. Таким же чином можливо видалити оксигенвмісні домішки (переважно ZnO) із сульфїду цинку, отриманого методом самопоширюваного високотемпературного синтезу.

**Ключові слова:** оксид Цинку, сульфід Стибію, кислотно-основна взаємодія, сульфідкування.

Подано до редакції 5.04.2024; прийнято до друку 13.06.2024.

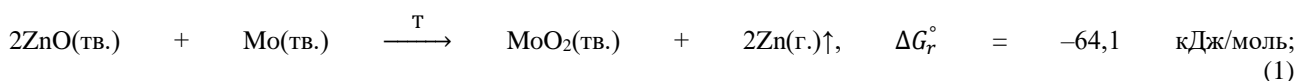
### Вступ

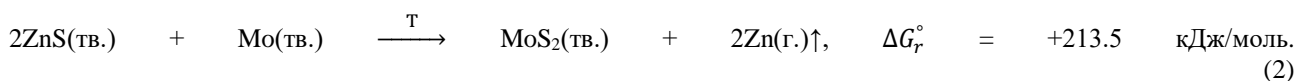
Сульфід цинку служить основою для створення низки оптичних матеріалів, зокрема люмінофорів, матеріалів для інтерференційної оптики, пігментів тощо [1-3]. Продукт, отриманий різними методами, крім основної речовини, містить (часто в помітних кількостях) оксигенвмісні домішки (оксид, гідроксид, карбонат, сульфат цинку та ін.). З різних причин вони не стандартизовані виробниками продукції. Ці домішки у разі використання ZnS як вихідного матеріалу для нанесення тонкошарових покриттів з високим показником заломлення термічним випаровуванням у вакуумі погіршують оптичні та експлуатаційні параметри інтерференційної оптики. Це пов'язано з можливістю реакцій між домішкою

оксиду та матеріалом випарника (молібдену), що відбуваються у високому вакуумі та при високих температурах. Доцільність і необхідність видалення або нейтралізації домішки ZnO в сульфїді цинку впливає з припущення про можливість або неможливість взаємодії обох речовин з матеріалом випарника.

Розрахунок термодинамічних функцій окремих компонентів і хімічних реакцій між ними за стандартних умов і високих температур проводили за стандартною методикою [4].

Отримано розрахункові термодинамічні характеристики за даними для реакцій при кімнатній температурі (298 K) та умовній температурі випаровування ZnS (1173 K). Рівняння можливих реакцій мають такий вигляд:





Як впливає з розрахунків, обидві реакції є ендотермічними, а також відбуваються із зростанням ентропії. Однак загальний баланс ентальпійної та ентропійної складових енергії Гіббса (1173 К) призводить до її негативного значення для реакції (1) і позитивного для реакції (2). Таким чином, ZnS практично не реагує з Mo, а ZnO реагує з утворенням леткого в цих умовах металевого цинку. Він конденсується в покритті разом із сульфідом цинку, утворюючи центри оптичного поглинання та розсіювання, а також викликає механічне напруження покриття. Крім того, кисневмісні домішки викликають появу «провалів» в районі 14-15 мкм, що обмежує прозорість кераміки на основі ZnS [5-7].

Тому останнім часом приділяється значна увага максимально можливому усуненню кисневмісних домішок у ZnS. Для цього розроблено низку легуючих добавок – переважно сульфідів лантанідів, які зв'язують ZnO за допомогою реакцій обміну в менш реакційну форму – оксосульфіди лантанідів [8-10]. У той же час методи повного видалення кисневмісних домішок із сульфиду цинку на сьогоднішній день не розроблені. Крім того, це стосується і кількісної оцінки вмісту домішок.

Метою даної роботи є дослідження можливості використання  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  як сульфідуючого агенту з одночасним видаленням летких оксидних сполук, що утворюються під час реакції, та з'ясування її механізму.

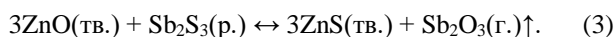
## I. Експериментальна частина

Використовували наступні реагенти: оксид цинку (ZnO), отриманий прожарюванням гідроксикарбонату цинку складу  $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  марки ОСЧ при  $1250^\circ\text{C}$  з подальшим охолодженням в ексикаторі над  $\text{CaCl}_2$ ; Сульфід цинку (ZnS) і сульфід Стібію (III) ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) виробництва СП «Нові матеріали і технології», м. Одеса (ТУ ВЗ-639-88 і ТУ ВЗ-613-84 відповідно). Сульфід цинку отримували за технологією самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) [11], а сульфід Стібію – сплавленням компонентів у вакуумованій ампулі. За вмістом хромофорних домішок (Cu, Fe, Cr) – на рівні  $10^{-3}$  % мас. – речовини відповідають кваліфікації «ос.ч.». Вміст ZnO в ZnS не нормується, однак сам метод синтезу – з порошоків сірки і металевого цинку марки ПЦ-1, що містить до 4 % мол. ZnO – вказує на можливість наявності оксидної домішки – в формі окремої фази ZnO або твердого розчину в ZnS. Утворенню твердого розчину сприяє значний вміст вюрцититу в продукті СВС, оскільки ZnO кристалізується у подібній (гексагональній) структурі.

Зразок ZnS містить обидві поліморфні модифікації – сфалерит ( $a = b = c = 5.407 \text{ \AA}$ ) і вюрцитит ( $a = b = 3.820 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.251 \text{ \AA}$ ). Слід зазначити, що автори [11] заперечували наявність значної кількості домішок ZnO у зразках методу СВС, про що чітко свідчать

смуги поглинання в ІЧ-спектрах в області  $\approx 400\text{-}420 \text{ см}^{-1}$ . Швидше за все, спроба виділити оксид цинку, вбудований в решітку ZnS, під час хімічного аналізу дала сильно занижені результати щодо його вмісту. Для обґрунтування причин різкого зниження вмісту ZnO в результаті СВС-процесу автори вказують на реакцію оксиду цинку з елементарною сіркою, яка нібито відбувається при температурах вище  $800 \text{ K}$  з утворенням ZnS і  $\text{SO}_2$ . Проте, наші термодинамічні розрахунки не підтверджують таку можливість.

Попереднє передбачення можливих реакцій подвійного обміну було здійснено за допомогою концепції кислотності-основності. Вважається, що вони відбуваються за схемою:



Встановлено, що йони  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Sb}^{3+}$  належать до групи кислот проміжного типу, а йони  $\text{O}^{2-}$  та  $\text{S}^{2-}$  належать відповідно до твердих та м'яких основ за м'якістю та твердістю за Пірсоном [12]. Тому реакція обміну мало впливає на характер сполучення «м'як-тверде». У зв'язку з цим ми можемо використовувати розроблений нами критерій електронегативності як міру кислотності-основності [13]. Відповідно до цього критерію реакція обміну є можливою, якщо різниця електронегативності продуктів реакції ( $\Delta\chi_2$ ) є меншою, ніж у вихідних реагентів. Дійсно,  $\Delta\chi_1 = 2.47 - 1.59 = 0.88$ ;  $\Delta\chi_2 = 2.18 - 1.88 = 0.30$ , тобто  $\Delta\chi_2 < \Delta\chi_1$ , що свідчить про принципову можливість реакції обміну в досліджуваній системі.

Наведене передбачення підтверджується даними термодинамічних розрахунків реакції. Як впливає з таблиці 1, зазначена реакція (3) є екзотермічною і проходить з від'ємною зміною ентропії. Слід зазначити, що випаровування  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  сприяє зміщенню рівноваги у правий бік, а отже, підвищенню ефективності процесу.

Термічну обробку шихти  $\text{ZnO} + \text{Sb}_2\text{S}_3$  проводили в атмосфері глибоко очищеного аргону у високотемпературній трубчастій (горизонтальній) печі РНТС 80-450 виробництва Nabertherm (Німеччина) з автоматичним регулюванням температури з точністю  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Вибір режиму термічної обробки впливає з необхідності врахування кількох факторів: а) проведення процесу в рідкофазній області одного з реагентів, а саме  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (т.пл.  $\sim 560^\circ\text{C}$ ); б) проведення процесу взаємодії при мінімальному тиску пари  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (менше  $0.1 \text{ мм рт. ст.}$ ) і максимальному співвідношенні тиску пари одного з летких продуктів реакції  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  і сульфиду сурми (слід зазначити, що леткість ZnO і ZnS у цій області незначний); в) проведення повної перегонки леткого продукту  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в рідкофазному режимі (т.пл.  $\sim 660^\circ\text{C}$ ).

Як впливає з температурних залежностей пружності пари  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  і  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Табл. 2), побудованих за даними [14, 15], найбільш сприятливе

Таблиця 1.

Термодинамічні характеристики реакції подвійного іонного обміну (3) сульфидування ZnO.

Сполука	$\Delta H_T^\circ$ , кДж/моль		$S_T^\circ$ , Дж/моль·К		$\Delta H_r^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S_r^\circ$ , Дж/моль·К	$\Delta G_r^\circ$ , кДж/моль
	$\Delta H_{298}^\circ$	$\Delta H_{873}^\circ$	$S_{298}^\circ$	$S_{873}^\circ$			
ZnO	-350.5	-320.8	43.6	99.35			
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-205.0	-80.8	182.0	381.3			
ZnS (сфалерит)	-205.0	-172.7	57.7	112.7			
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ромбічний)	-708.6	-650.3	123.0	232.0			
Реакція (3), T = 873 K							

Таблиця 2.

Температурні залежності тиску насиченої пари сполук.

Сполука	ZnS	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\lg \frac{P_{Sb_2O_3}}{P_{Sb_2S_3}}$
	$\lg P$ (мм рт. ст.)			
400		-3.44 тв.	-3.21 α	0.17
450		-2.485 тв.	-2.14 α	0.34
500		-1.64 тв.	-1.21 α	0.43
550		-1.23 тв.	-0.39 α	0.84
600		-0.66 р.	0.30 β	0.96
650		-0.146 р.	0.91 β	1.06
700		0.31 р.	1.17 р.	0.86
750		0.725 р.	1.37 р.	0.64
800	-2.33 α	1.10 р.	1.545 р.	0.44

**Примітка:** тв. – твердий; р. – рідина; α, β – поліморфні модифікації (α – низькотемпературна, β – високотемпературна).

співвідношення знаходиться в інтервалі температур 500-800°C. Досліджено також вплив температури та тривалості термообробки на ступінь взаємодії ZnO та Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Для цього добре подрібнені та спресовані в таблетки зразки шихти, що складалася з компонентів, взятих у стехіометричному співвідношенні, піддавали послідовній ступінчастій термічній обробці (по 2 години на кожному етапі) при температурах 500, 600 і 700°C. Далі були обрані температури термообробки 600 і 700°C, тривалістю 4 і 3 години, відповідно.

Термограми зразка записували на комп'ютеризованій установці Дериватограф D 1000 фірми MOM (Угорщина) за температури від 20 до 750°C, зі швидкістю 5°/хв. Чутливість приладу становила 0.25°. Зразок готували шляхом ретельного розтирання вихідних компонентів (ZnO та Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> у співвідношенні 3:1 моль) в агатовій ступці. Отриману суміш поміщали в ампулу з кварцового скла і сушили під вакуумом при 300°C. Після охолодження ампулу вакуумували та запаювали. Отримані термограми наведено на рис. 1.

Ідентифікацію синтезованих зразків проводили методом рентгенофазової дифракції (РФД) на автоматизованій установці ДРОН-3М (CuK<sub>α</sub> випромінювання) за стандартними методиками.

Електронні спектри дифузного відбиття реєстрували на спектрофотометрі Lambda 9 (Perkin Elmer, США) в видимому та ближньому ІЧ-діапазонах спектру (400-800 нм). Зразком порівняння слугував дрібнодисперсний MgO. Записано спектральні залежності функції Кубелки-Мунка:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (4)$$

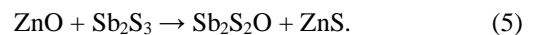
де: R – відносне відбиття; k, s – коефіцієнти

поглинання та розсіювання, відповідно.

ІЧ-спектри пропускання в діапазоні 4000-200 см<sup>-1</sup> записували на спектрометрі Frontier Perkin Elmer (США) з Фур'є-перетворенням. Для реєстрації спектру зразки подрібнювали CsI (Україна, Інститут монокристалів, Харків) вищої чистоти у співвідношенні 1:20. Зразок CsI попередньо нагрівали при 180°C для видалення залишкової вологи.

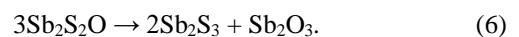
## II. Експериментальні результати та їх обговорення

На термограмі 1 (Рис. 1) в діапазоні 500-560°C спостерігається подвійний екзотермічний ефект з одним невираженим і другим вираженим максимумом при 515 і 530°C відповідно. Цей ефект відповідає первинному етапу взаємодії вихідних компонентів за схемою:



Так, ймовірно, утворюється проміжний продукт, названий кермеситом [16].

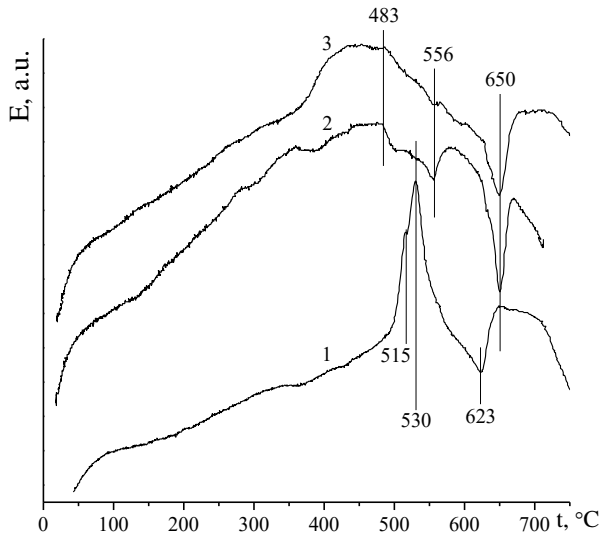
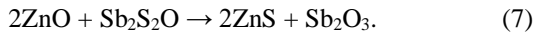
Далі з підвищенням температури виникає ендоефект з мінімумом при 623°C, що характеризує процес, що описується загальною схемою:



Потім мінімум змінюється максимумом при 650°C, що, ймовірно, викликано кристалізацією Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Після охолодження зразок в ампулі змінив колір з чорного на світло-коричневий. При повторній другій

термографії (Рис. 1, крива 2) взаємодія проміжних компонентів проявляється у вигляді тривалого екзотермічного ефекту з плато при температурах 440-480°C. Ці ефекти можна описати такою взаємодією:



**Рис. 1.** Термограми системи  $\text{ZnO-Sb}_2\text{S}_3(3:1)$  при різних записах: 1 – перший; 2 – другий; 3 – третій. Кожен наступний запис проводили після повного охолодження зразка.

Ендоефекти з мінімумами при 556 і 650°C можна пояснити плавленням  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  і  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , відповідно.

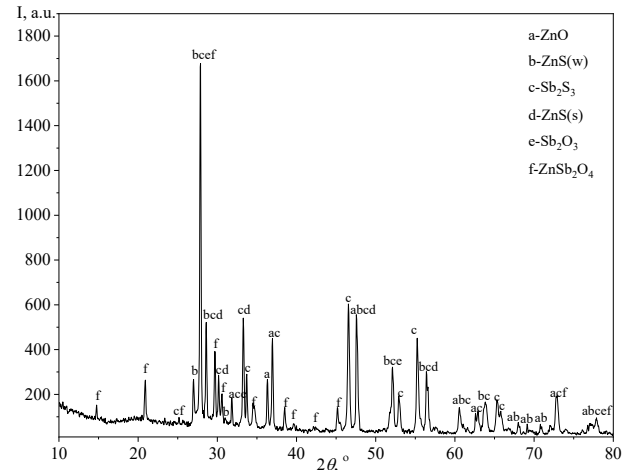
Під час третього запису термографії (Рис. 1, крива 3) проміжні продукти, отримані під час попереднього прожарювання, остаточно взаємодіють, що виражається розширеним плоским екзоефектом у діапазоні 370-490°C.

Посилення ендо ефектів при температурі 650°C пов'язане з плавленням отриманого оксиду Стибію. Ендотермічні ефекти, що зменшуються за площею в районі 550°C, відповідають зменшенню кількості сульфиду Стибію у вихідній суміші.

Таким чином, процес взаємодії вихідних компонентів добре контролюється змінами кольору зразка та наявністю виразних ендо- та екзоефектів. Крім того, після третьої термографії суміш є не зовсім білою, а злегка забарвлена у світло-коричневий колір; це означає, що реакція не завершилася, але визначено основні стадії та температурні інтервали.

Оскільки реакція між  $\text{ZnO}$  та  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , як впливає з термограм, розпочинається при температурі понад 500°C, зразок системи, який прожарено при згаданій температурі, було досліджено методом РФА (Рис. 2). Він очікувано виявився поліфазним і містив фази як вихідних реагентів ( $\text{ZnO}$  та  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), так і продуктів реакції ( $\text{ZnS}$ , сфалерит та  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ), а також  $\text{ZnSb}_2\text{O}_4$ . Слід зазначити, що багато з дифракційних піків виявилися такими, що було неможливо їх віднесення до будь-якої з можливих фаз зі зрозумілою стехіометрією. Це насамперед стосується фази, якій приписується склад  $\text{SbO}_{3.5}$  (карта № 96-901-5893 з посиланням на [17]). Через значну кількість піків для сполуки  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , які, за різними даними, співпадають

лише частково, ідентифікувати фазу для зазначеної сполуки виявилось доволі важко порівняно з фазами інших компонентів систем. Проте, одержані дані однозначно підтверджують перебіг обмінної реакції у системі. Кінцевим продуктом процесу термообробки при 700°C є  $\text{ZnS}$ , сфалерит без будь якої домішкової фази.



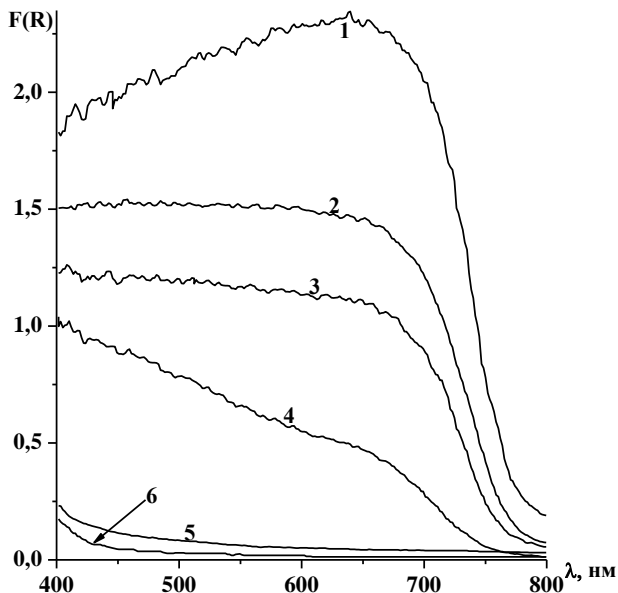
**Рис. 2.** Дифрактограма зразка системи  $\text{ZnO-Sb}_2\text{S}_3(3:1)$  після прожарювання при 500°C:

- a –  $\text{ZnO}$  [ $a = b = 3.22183 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.20337 \text{ \AA}$ ] (цинкит);
- b –  $\text{ZnS}$  [ $a = b = 3.82068 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.5055 \text{ \AA}$ ] (вюртцит);
- c –  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [ $a = 10.7563 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.10425 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.956 \text{ \AA}$ ] (стибніт);
- d –  $\text{ZnS}$  [ $a = b = c = 5.40792 \text{ \AA}$ ] (сфалерит);
- e –  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$  [ $a = b = c = 11.14 \text{ \AA}$ ] (сенармонтит);
- f –  $\text{ZnSb}_2\text{O}_4$  [ $a = b = 8.508$ ,  $c = 5.932 \text{ \AA}$ ].

Як впливає зі спектрів дифузного відбиття,  $\text{ZnS}$  і  $\text{ZnO}$  містять смуги поглинання зі слабким «хвостом» у видимій області спектра.

Сульфід Стибію непрозорий в УФ і видимому діапазонах спектру (смуга поглинання з максимумом при 740 нм, рис. 3, крива 1) і прозорий в ближньому ІЧ діапазоні спектра.

На базі спектрів дифузного відбиття системи  $\text{ZnO-Sb}_2\text{S}_3$  визначено інтегральні інтенсивності під смугами, що відповідають поглинанню сульфиду Стибію ( $\text{ZnO}$ , як і  $\text{ZnS}$ , як відомо майже не поглинають у видимому діапазоні). Інтегральну інтенсивність  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  узято за 1. Розраховані значення інтегральної інтенсивності (Табл. 3) та її відносні величини свідчать про перебіг процесу, який посилюється з підвищенням температури та тривалості. Інтегральна інтенсивність поглинання різко падає при змішуванні  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  з  $\text{ZnO}$ , який, як було зазначено, не містить смуг поглинання у видимому діапазоні. При прожарюванні цієї суміші (шихти) відносна інтегральна інтенсивність далі падає, очевидно, через взаємодію  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  з  $\text{ZnO}$  з утворенням безбарвних сполук ( $\text{ZnS}$  та  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). З підвищенням температури прожарювання падіння інтегральної інтенсивності поглинання посилюється, особливо при переході від 500° до 600°C. Після прожарювання при 700°C інтегральна інтенсивність припиняє падіння, очевидно, через повне вичерпання  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  у реакції та накопичення  $\text{ZnS}$ .



**Рис. 3.** Спектри дифузного відбиття у видимому та ближньому ІЧ-діапазонах спектра зразків системи ZnO–Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (3:1): 1 – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; 2 – вихідна шихта ZnO–Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; 3 – шихта після прожарювання при 500°C; 4 – те саме при 600°C; 5 – те саме при 700°C; 6 – ZnS.

Тривала послідовна термічна обробка шихти зі стехіометричним співвідношенням ZnO:Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> = 3:1 при 600 і 700°C в кінцевому підсумку призводить до отримання продукту, що повністю складається зі сфалериту (кубічної модифікації ZnS). Слід

зазначити, що втрата маси шихти за вказаних температур (9.3 і 22.0 % відповідно) корелює зі значеннями тиску пари Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Табл. 2). У випадку недостатньої кількості Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (ZnO:Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> < 3:1) одним із кінцевих продуктів реакції, окрім ZnS, є складний оксид складу ZnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Слід зазначити, що колір сублімату (білий з сіруватим відтінком) подібний до кольору зразка Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отриманого спалюванням сульфиду сурми на відкритому повітрі при 700°C.

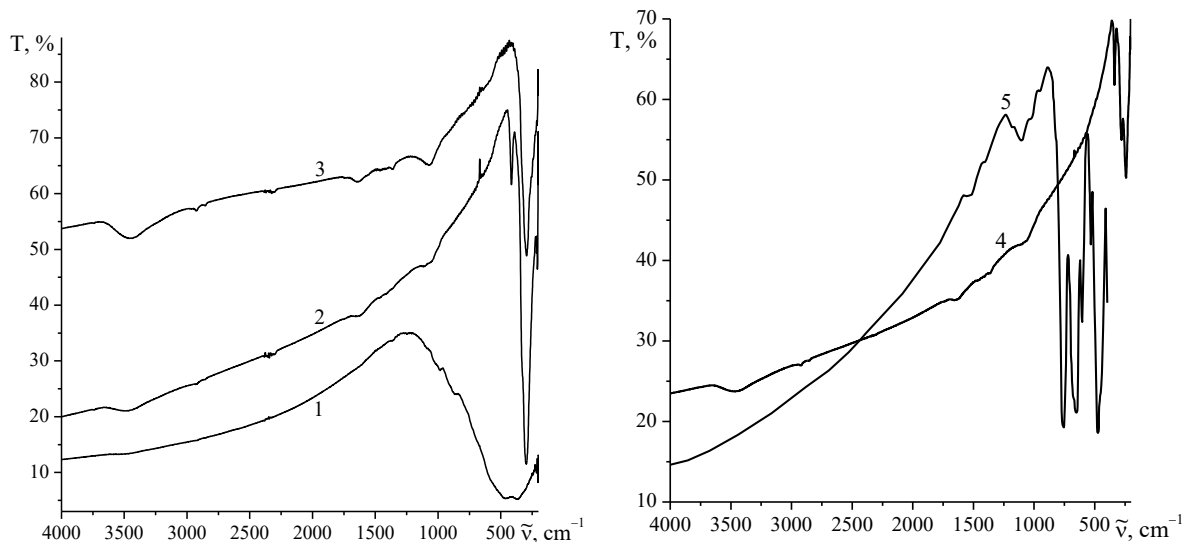
В ІЧ-спектрі сульфиду Стибію не виявлено смуг поглинання в області 500-800 см<sup>-1</sup>, що відповідають валентним коливанням зв'язків Sb–O (Рис. 4, крива 3). В ІЧ-спектрі зразка Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рис. 4, крива 1), окрім смуг валентних коливань зв'язків Sb–O, характерних для нього, присутні також смуги, властиві для груп SO<sub>3</sub>.

Як випливає з рис. 4, ІЧ спектр ZnO містить розлогу смугу з мінімумом у діапазоні 450-500 см<sup>-1</sup> при незначному пропусканні у цілому. Натомість ІЧ спектри пропускання ZnS являють собою криві з гострими мінімумами біля 300 см<sup>-1</sup>. Їхнє положення відповідає решітковим (валентним) коливанням зв'язків Zn–S. При цьому продукт СВС процесу має більш виразний характер, порівняно з продуктом сульфидування ZnO, а також містить додатковий пік при  $\tilde{\nu} = 415 \text{ см}^{-1}$ . Останній, скоріш за все, пов'язаний з коливанням зв'язків Zn–O домішки ZnO у матриці ZnS. Слід нагадати, що продукт СВС методу містить як вюртцитну, так і сфалеритну модифікації ZnS, у той час як продукт сульфурювання є однофазним (сфалерит).

**Таблиця 3.**

Зміна спектрів дифузного відбиття у системі ZnO–Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (3:1).

Номер спектральної кривої	Склад зразка та температура обробки	Площа смуги під кривою	Співвідношення між площами
1	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	736.42	1.000
2	Початкова шихта ZnO–Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	494.29	0.671
3	Шихта після прожарювання при 500°C	378.02	0.513
4	те ж саме при 600°C	209.03	0.284
5	те ж саме при 700°C	26.95	0.037
6	ZnS	11.04	*



**Рис. 4.** ІЧ спектри пропускання зразків системи ZnS(ZnO)–Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: 1 – ZnO; 2 – ZnS (CVC); 3 – ZnS (виготовлений сульфидуванням ZnO); 4 – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; 5 – Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблиця 4.

Положення смуг поглинання на ІЧ спектрах пропускання продуктів термообробки системи ZnO–Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (3:1).

Речовина	Положення максимуму поглинання, см <sup>-1</sup>
Продукт неповної взаємодії між ZnO та Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (500°C). Можливі фази.	1101 710 624 601 493 430 339 292 246 227 209 SiO <sub>2</sub> , ZnO, ZnS (сфалерит), Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , х-фази
Сублімат на холодних частинах реактора. Можливі фази.	1101 1032 953 733 612 559 474 453 430 386 343 320 291 257 214 202 SiO <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , х-фази

ІЧ спектри пропускання як Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, так і побічного продукту сульфидування, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мають зовсім інший вигляд порівняно зі сполуками Цинку. Як впливає з табл. 4, ІЧ спектр продукту неповного сульфидування містить велику кількість смуг поглинання, що відповідають різним фазам – як вихідних реагентів (ZnO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), так і продуктів реакції (ZnS, сфалерит та різноманітні оксиди Стибію). Натомість ІЧ спектр сублімату на холодних частинах реактору містить лише смуги поглинання легких продуктів (переважно, оксидів Стибію). Наявність смуг поглинання SiO<sub>2</sub> пов'язана з матеріалом реактору (кварцове скло), а поява смуг поглинання SO<sub>3</sub> вказує на можливе глибоке окиснення сульфуру вищими оксидами Стибію.

## Висновки

Встановлено наявність та негативний вплив домішки оксиду Цинку у сульфіді Цинку на експлуатаційні параметри одержуваних покриттів та необхідність сульфидування ZnO.

На основі концепції електронегативності та термодинамічних розрахунків прогнозовано можливість обмінної реакції між оксидом Цинку та сульфідом Стибію. Перебіг реакції в інтервалі температур 500-700°C підтверджено методами термічного аналізу (термографії), рентгенівського фазового аналізу та спектроскопічними методами. Розроблений спосіб сульфидування оксиду Цинку може бути застосовано до домішки ZnO у сульфіді

Цинку, одержаного методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС), а також матеріалу, одержаного іншими способами.

## Подяки

Автори висловлюють подяку за фінансову підтримку проекту № П.3.24(442) НАН України.

**Зінченко В.Ф.** – Доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;

**Магунов І.Р.** – Кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;

**Вольчак Г.В.** – Кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;

**Мазур О.С.** – кандидат хімічних наук, науковий співробітник відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;

**Єр'омін О.Г.** – Кандидат хімічних наук, науковий співробітник відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;

**Кулешов С.В.** – Молодший науковий співробітник відділу електрохімії та технології неорганічних матеріалів;

**Дога П.Г.** – Молодший науковий співробітник відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;

**Бабенко А.В.** – Провідний інженер кафедри хімії функціональних неорганічних матеріалів.

- [1] N.K. Morozova, V.A. Kuznetsov, *Zinc sulfide. Preparation and optical properties* (Nauka, Moscow, 1987); [https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?&title=Sul%27fid%20tsinka&publication\\_year=1987&author=Morozova%2CN.K.&author=Kuznetsov%2CV.A.](https://scholar.google.com/scholar_lookup?&title=Sul%27fid%20tsinka&publication_year=1987&author=Morozova%2CN.K.&author=Kuznetsov%2CV.A.)
- [2] M.A. Okatov, E.A. Antonov, A. Baigozhin et al. *Handbook of optical technologist*. 2nd ed., revised and additional. (Politekhnik, St. Petersburg, 2004); [https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?&title=Handbook%20of%20Optician%20Technologist&publication\\_year=2004&author=Okatov%2CM.%20A.&author=Antonov%2CE.%20A.&author=Baigozhin%2CA.%20I.](https://scholar.google.com/scholar_lookup?&title=Handbook%20of%20Optician%20Technologist&publication_year=2004&author=Okatov%2CM.%20A.&author=Antonov%2CE.%20A.&author=Baigozhin%2CA.%20I.)
- [3] P. Klocek, *Handbook of infrared optical materials* (Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1991); <https://doi.org/10.1201/9781315213996>.
- [4] Binnewies, E. Milke, *Thermochemical data of elements and compounds. Second, revised and extended edition*. (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002). <http://dx.doi.org/10.1002/9783527618347>
- [5] G.A. Abilsiitov, V.S. Golubev, V.G. Gontar et al. *Technological lasers: Handbook*, Vol. 2, Iss. 2. (Mashinostroenie, Moscow, 1991); [https://scholar.google.com/scholar?hl=en&as\\_sdt=0.5&cluster=9101119171737821344](https://scholar.google.com/scholar?hl=en&as_sdt=0.5&cluster=9101119171737821344).
- [6] H.J. Eichler, J. Eichler, O. Lux, *Lasers. Basics, advances and applications* (Springer, Cham, 2018). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-99895-4>.

- [7] F. Träger, *Springer Handbook of lasers and optics*. 2nd ed. (Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 2012). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19409-2>.
- [8] Pat. № 42231 Ukraine MPK G02B 5/28. *Material for interference coatings* / V.F. Zinchenko, I.R. Magunov, G.I. Kocherba, V.P. Sobol, O.V. Mozkova, B.A. Gorstein; Publ. 25.06.09. Bul. 12, 4 p. <https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=133803>.
- [9] V.F. Zinchenko, V.P. Sobol, G.I. Kocherba, E.V. Timukhin. *Optical and operational properties of thin film systems of interference optics (review)*, Physics and chemistry of solid state, 8 (3), 441 (2007); <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol8/anote0803.htm#ep1>.
- [10] V.F. Zinchenko, N.O. Chivireva, G.I. Kocherba, V.Ya. Markiv, N.M. Belyavina. *Influence of  $Ln_2S_3$  ( $Ln - Gd, Dy$ ) dopant on the crystal structure and optical properties on zinc sulfide*, Chemistry of metals and alloys, 3(3/4), 75 (2010); <http://publications.lnu.edu.ua/chemetal/ejournal7/CMA0120.pdf>.
- [11] S.V. Kozytskyi, V.P. Pisarsky, D.D. Polishchuk, I.S. Chaus, N.M. Kompanichenko, V.G. Andreychenko. *Chemical composition and some properties of zinc sulfide synthesized in a combustion wave*. Inorganic materials, 26(12), 2472 (1990); [https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?title=Chemical-composition+and+some+properties+of+zinc-sulfide+synthesized+in+a+combustion+wave&author=Kozitskii,+S.V.&author=Pisarskii,+V.P.&author=Polishchuk,+D.D.&author=Chaus,+I.S.&author=Kompanichenko,+N.M.&author=Andreychenko,+V.G.&publication\\_year=1990&journal=Inorg.+Mater.&volume=26&pages=2126%E2%80%932129](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Chemical-composition+and+some+properties+of+zinc-sulfide+synthesized+in+a+combustion+wave&author=Kozitskii,+S.V.&author=Pisarskii,+V.P.&author=Polishchuk,+D.D.&author=Chaus,+I.S.&author=Kompanichenko,+N.M.&author=Andreychenko,+V.G.&publication_year=1990&journal=Inorg.+Mater.&volume=26&pages=2126%E2%80%932129).
- [12] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. 4<sup>th</sup> ed. (HarperCollins College Publishers, New York, 1993); [https://scholar.google.com/scholar?hl=en&as\\_sdt=0%2C5&q=12.%09J.E.+Huheey%2C+E.A.+Keiter%2C+R.L.+Keiter%2C+Inorganic+chemistry%3A+principles+of+structure+and+reactivity&btnG](https://scholar.google.com/scholar?hl=en&as_sdt=0%2C5&q=12.%09J.E.+Huheey%2C+E.A.+Keiter%2C+R.L.+Keiter%2C+Inorganic+chemistry%3A+principles+of+structure+and+reactivity&btnG).
- [13] V.F. Zinchenko, V.V. Menchuk, V.P. Antonovych, E.V. Tymukhin, *Acid-base properties of inorganic compounds: monograph* (I.I. Mechnikov Odessa National University, Odessa, 2016).
- [14] A.I. Efimov, L.P. Belorukova, I.V. Vasylykova, V.P. Chechev, *Properties of inorganic compounds*. Handbook. (Khymia, Leningrad, 1983); [https://books.google.nl/books/about/%D0%A1%D0%B2%D0%BE%D0%B9%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B5%D0%BE%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81.html?id=VgnKwQEACAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.nl/books/about/%D0%A1%D0%B2%D0%BE%D0%B9%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B5%D0%BE%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81.html?id=VgnKwQEACAAJ&redir_esc=y)
- [15] D.L. Perry, *Handbook of inorganic compounds*. 2nd ed. (CRC Press, Boca Raton, 2011); <https://doi.org/10.1201/b10908>
- [16] M. Haj Lakhdar, T. Larbi, B. Ouni, M. Amlouk, *Optical and structural investigations on  $Sb_2S_2O$  new kermesite alloy for optoelectronic applications*. Journal of Alloys and Compounds, 579, 198 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.052>
- [17] M. Riviere, J.L. Fourquet, J. Grins, M. Nygren, *The cubic pyrochlores  $H_{2x}Sb_{2x}W_{2-2x}O_6 \cdot nH_2O$ ; structural, thermal and electrical properties*. Materials research bulletin, 23 (7), 965 (1988); [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90051-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90051-7).

V.F. Zinchenko<sup>1</sup>, I.R. Magunov<sup>1</sup>, G.V. Volchak<sup>1\*</sup>, O.S. Mazur<sup>1</sup>, O.H. Ieriomin<sup>1</sup>,  
S.V. Kuleshov<sup>2</sup>, P.G. Doga<sup>1</sup>, A.V. Babenko<sup>1,3</sup>

## Sulfidation of Zinc oxide by interaction with Antimony sulfide

<sup>1</sup>O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Odesa, Ukraine, [vfzinchenko@ukr.net](mailto:vfzinchenko@ukr.net);

<sup>2</sup>V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, [sergiykuleshov@gmail.com](mailto:sergiykuleshov@gmail.com);

<sup>3</sup>Odesa I.I. Mechnikov National University, Odesa, Ukraine, [anton.octane.sr@gmail.com](mailto:anton.octane.sr@gmail.com)

The mechanism of interaction between ZnO and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in the temperature range of 500-700°C was studied. The methods of differential thermal analysis, X-ray diffraction, diffuse reflectance spectroscopy and IR transmission spectroscopy, as well as thermodynamic calculations established the exchangeable acid-base reaction mechanism with the removal of the most volatile of the products – Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The final and only product of interaction in the system is ZnS of cubic modification (sphalerite) without phase impurities. Condensate mainly contains Antimony oxides of various compositions. In the same way, it is possible to remove oxygen-containing impurities (mainly ZnO) from zinc sulfide obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis.

**Keywords:** Zinc oxide, Antimony sulfide, acid-base interaction, sulfidation.