

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

отчет по десятидневному практикуму

**ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСВОРОВ СИСТЕМ
Sn–Cr–O И Al–Sn–O**

Выполнили:

Смирнов Е.А.

Козлов А.А.

Цзен Хао

Руководители:

Жиров А.И.

Вересов А.Г.

Коренев Ю.М.



Москва 2005

Содержание

1. Введение	3
2. Обзор литературы.....	4
2.1. Свойства оксида олова (IV)	4
2.2. Свойства оксида алюминия(III)	5
2.3. Свойства оксида хрома (III).....	6
3. Экспериментальная часть	7
3.1. Получение твердых растворов оксида хрома(III) в диоксиде олова спеканием триоксалатохромата(III) аммония и оксалата олова	7
3.2. Получение твердых растворов оксида алюминия(III) в диоксиде олова гидрокарбонатным соосаждением.	8
3.3. Получение твердых растворов диоксида олова в оксиде хрома(III) спеканием триоксалатохромата аммония и оксалата олова(II).....	8
4. Результаты и их обсуждение	9
5. Выводы	10
6. Список литературы.....	11
7. Приложение.....	12

1. Введение

При синтезе оксидных керамических материалов со структурно чувствительными свойствами важна высокая степень однородности распределения компонентов. Существует много методов гомогенизации: соосаждение, криохимический синтез, алкоксотехнология, спекание и др. Метод выбирают в зависимости от химической природы синтезируемых материалов и прекурсоров, целей и задач синтеза.

Из литературы известно только то, что методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучены образцы, полученные спеканием смеси SnO_2 и Cr_2O_3 при температуре 1300°C в течение 1-4 часов [1]. После выдержки при температуре 1300°C образцы закалялись. Установлено, что в данной системе соединений при 1300°C не образуется, но имеются твердые растворы, содержащие 7-28 мол. % Cr_2O_3 . Целью нашего практикума было получение гомогенных фаз системы $\text{Sn} - \text{Cr} - \text{O}$ методом сплавления и изучение полученных образцов методами рентгенофазового анализа и спектроскопии в видимой области.

В 2003 году студентами ФНМ МГУ (Батук Д.Н. и Саполетова Н.А., Кушнир Сергей и Михайлин Александр) была исследована система $\text{Sn} - \text{Cr} - \text{O}$, но были получены различные данные. Нашей основной задачей стало ещё раз исследовать эту систему и систему

$\text{Al} - \text{Sn} - \text{O}$ (о ней из изученной литературы данных нет), а также измерить такие физические свойства получившихся веществ, как электрическая проводимость или удельное сопротивление.

2. Обзор литературы

2.1. Свойства оксида олова (IV)

SnO₂ – бесцветные кристаллы, кристаллическая решетка тетрагональная типа рутила (рис. 1) ($a=0,4738$ нм, $c=0,3188$ нм, $z=4$, пространственная группа P42/nmm).

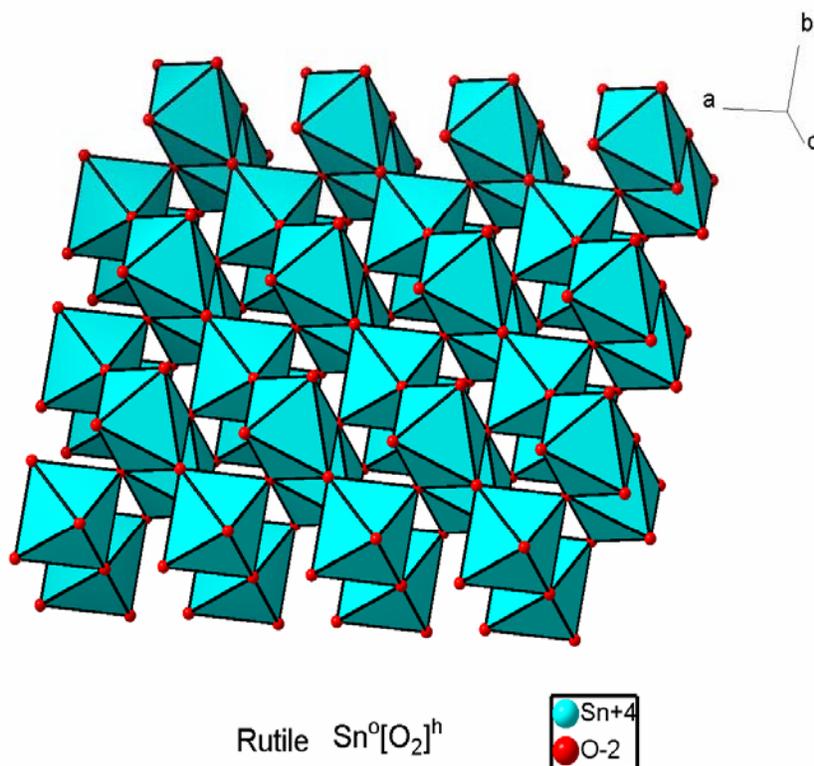


Рис. 1. Структура рутила.

Температура плавления 1630°C ; плотность $7,0096\text{ г/см}^3$; $C_p^{\circ}=52,2\text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$; $\Delta_f H^{\circ}=-577,63\text{ кДж/моль}$; $S_{298}^{\circ}=49,01\text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)}$. Испаряется преимущественно в виде SnO, в парах присутствуют также O₂ и оксиды Sn_nO_n n=2,3 или 4; уравнения зависимости давления пара: $\lg P(\text{O}_2, \text{ Па})=13,22-20000/T$. Не растворим в воде; устойчив в водных растворах кислот, солей, щелочей различных восстановителей. При сплавлении со щелочами карбонатами образует станнаты M₂[Sn(OH)₆]; при нагревании в присутствии восстановителей превращается в металл. SnO₂ – полупроводник n-типа, ширина запрещенной зоны 3,54 эВ (300 К); подвижность электронов $7\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$; концентрация носителей заряда $3,5\cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$; $\rho=3,4\cdot 10^3\text{ Ом}\cdot\text{см}$. При легировании элементами V группы (например Sb) электрическая проводимость

SnO_2 увеличивается в 103-105 раз. SnO_2 прозрачен для видимого света и отражает ИК-излучение с длиной волны больше 2 мкм.

В природе SnO_2 – минерал касситерит (оловянный камень). Поликристаллический SnO_2 получают прокаливанием солей олова (IV) на воздухе, осаждением оловянных кислот из растворов солей олова и их последующим прокаливанием на воздухе при температуре до 1230°C . Монокристаллы SnO_2 получают выращиванием из паровой фазы с использованием процессов окисления, пиролиза или гидролиза соединений Sn, из растворов гидротермальным синтезом. Пленки SnO_2 получают окислением пленок Sn, методом химических транспортных реакций из хлоридов Sn или оловоорганических соединений с их последующим пиролизом или гидролизом на подложках, конденсацией SnO_2 в вакууме из паровой фазы содержащей олово, кислород и оксид олова (II).

Используют SnO_2 в виде порошков и керамики в производстве прозрачных, электропроводящих и теплоотражающих материалов, также как белый пигмент в производстве стекла и жаропрочных эмалей и глазури. SnO_2 – катализатор реакций замещения и гидролиза. Пленки SnO_2 напыленные на стеклянные и полиэтиленовые подложки используются в качестве антиобледенителей в самолетах, автомобилях и других видах транспорта; теплоизоляционных окнах в помещениях обогреваемых солнечным светом, прозрачных проводящих покрытий в электронных приборах. Касситерит – сырье в производстве олова [2].

2.2. Свойства оксида алюминия(III)

Al_2O_3 (старое название – глинозём) – бесцветные кристаллы, кристаллическая решетка типа корунд (рис. 2).

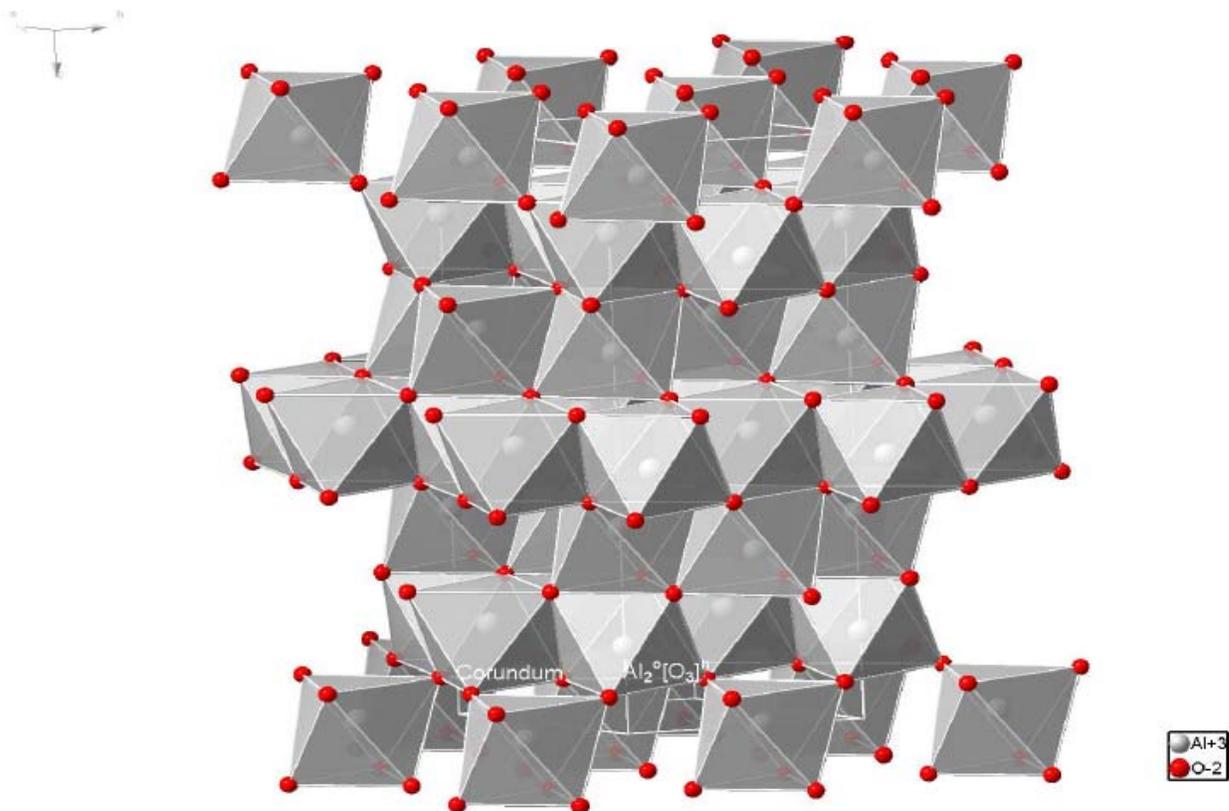


Рис. 2. Структура корунда.

Температура плавления 2010°C ; плотность $3,50\text{ г/см}^3$; $\Delta_f H = -1676,0\text{ кДж/моль}$; $S^{\circ}_{298} = 50,9\text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)}$. Существует две аллотропных модификации оксида алюминия: корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (метастабильное состояние – со структурой типа шпинели).

Плотность по шкале Мосса 9, поэтому оксид алюминия применяют как абразивный материал (наждак). Al_2O_3 химически малоактивен, что позволяет использовать его как инертную среду. Не растворяется в воде и органических растворителях, не взаимодействует с растворами щелочей, растворяется в сильных кислотах лишь при длительном нагревании. При спекании с оксидами или карбонатами металлов образует алюминаты. Выше 1500°C восстанавливается до металла действием H_2 , C , CO , Si , Ca , Mg и т.п. Получают оксид алюминия прокаливанием природного сырья (глинозёма) на воздухе. Используют Al_2O_3 для получения самого алюминия электролизом расплава смеси оксида и Na_3AlF_6 (криолита). [2,5]

2.3. Свойства оксида хрома (III)

Cr_2O_3 (минерал эсколаит) имеет структуру типа корунда (рис. 2.) (α -форма). Сингония тригональная, параметры ячейки: $a = 0,049576\text{ нм}$, $c = 1,35874$, $z = 6$, пространственная группа $R\bar{3}c$; температура плавления 2334°C ($T_{\text{кип}} = 3000^{\circ}\text{C}$); плотность $5,21\text{ г/см}^3$; $C_p^{\circ} = 119\text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$; $\Delta_f H = -1141\text{ кДж/моль}$; $S^{\circ}_{298} = 81\text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)}$. Его цвет меняется от светло-зеленого в тонкодисперсном материале до почти черного в больших кристаллах. При нагревании зеленый цвет обратимо переходит в коричневый. Существует аморфный Cr_2O_3 , а также метастабильная кубическая γ -форма со структурой типа шпинели ($a = 0,836\text{ нм}$) коричневого цвета. Описана также тетрагональная модификация ($a = 0,9480\text{ нм}$, $c = 0,5160\text{ нм}$), устойчивая выше 1000°C . Cr_2O_3 заметно летуч выше 1200°C . испаряется инконгруэнтно с диссоциацией в парах; уравнение температурной зависимости давления пара $\lg P$ (мм рт. ст.) $= 10,62 - 25300/T$ ($1504 - 1821\text{ K}$); парамагнетик, при 32 K (точка Нееля) переходит в антиферромагнитное состояние, ΔH перехода $0,8\text{ кДж/моль}$. Полупроводник с шириной запрещенной зоны $3,4\text{ эВ}$; твердость по шкале Мосса 9. Cr_2O_3 химически малоактивен. Не растворяется в воде и органических растворителях, не взаимодействует с растворами щелочей, растворяется в сильных кислотах лишь при длительном нагревании, окисляется и переходит в раствор при действии горячих растворов персульфатов или хлоратов, а также 70%-ной HClO_4 . Окисляется расплавами KNO_3 и KClO_3 , взаимодействует с расплавами щелочей на воздухе. При спекании с оксидами или карбонатами металлов образует хромиты. Взаимодействует с хлором в присутствии углерода при $650\text{--}850^{\circ}\text{C}$. Выше 1500°C восстанавливается до металла действием H_2 , C , CO , Si , Al , Ca , Mg и т.п. Получают Cr_2O_3 термическим разложением гидроксида или гидратированного хромихромата, CrO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, прокаливанием дихроматов Na или K с углем с последующим выщелачиванием, сжиганием Cr в O_2 . Оксид высокой чистоты получают окислением хроморганических соединений, например этилбензолхрома. Используют Cr_2O_3 для получения металлического хрома и его карбидов. Также Cr_2O_3 используют как

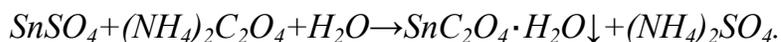
пигмент, катализатор в органическом синтезе (окисление крекинг, гидрирование и дегидрирование), полировальный материал, компонент огнеупоров, ферритов [2].

3. Экспериментальная часть

3.1. Получение твердых растворов оксида хрома(III) в диоксиде олова спеканием триоксалатохромата(III) аммония и оксалата олова

Для получения оксалата олова взяли 10,00 г сульфата олова(II), 5,00 г оксалата аммония. Приготовили насыщенные растворы обоих веществ, для этого сульфат олова растворили в 100 мл воды, а оксалат аммония в 50 мл воды. Затем, к раствору сульфата олова прилили раствор оксалата аммония. Наблюдалось активное выпадение белого тонкодисперсного осадка ($\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Полученную смесь отфильтровали на плотном стеклянном фильтре и промыли спиртом.

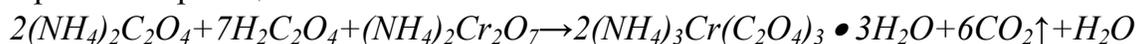
Уравнение реакции:



В результате получили 7,872 г оксалата аммония. Выход реакции составил 87,47 %.

Для получения триоксалатохромата(III) аммония взяли 2,23 г оксалата аммония, 2,2 г дихромата аммония и 7 г щавелевой кислоты. В 100 мл воды растворяем оксалат аммония и щавелевую кислоту. Полученный раствор оксалата аммония и щавелевой кислоты перенесли в фарфоровую чашку, а затем к раствору при интенсивном перемешивании добавляем тонко измельченный дихромат аммония небольшими порциями, в результате чего раствор приобретает чёрно-оранжевую окраску. Наблюдали выделение пузырьков газа (CO_2). По окончании реакции раствор приобрел темно-фиолетовую окраску. Выпавшие кристаллы отфильтровали на стеклянном фильтре, промывая небольшим количеством воды. Получившиеся кристаллы просушили.

Уравнение реакции:



Получили 3,418 г триоксалатохромата(III) аммония. Выход реакции составил 47,47 %.

Получали образцы следующих составов (мол. %):

1. 5% Cr_2O_3 – 95% SnO_2 . Для его получения взяли 0,2807 г $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 1,413 г $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Так как количество триоксалатохромата аммония было значительно меньше количества оксалата аммония, для достижения большей однородности смеси после помещения ее в фарфоровый тигель добавили несколько капель воды, т.е. получили “взвесь” оксалата в растворе квасцов. Затем воду выпарили, а оставшийся порошок прокалили на горелке.).
2. 10% Cr_2O_3 – 90% SnO_2 . (0,5612 г $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 1,3401 г $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).
3. 15% Cr_2O_3 – 85% SnO_2 . (0,8486 г $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 1,2654 г $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).
4. 20% Cr_2O_3 – 80% SnO_2 . (1,18 г $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 1,1905 г $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

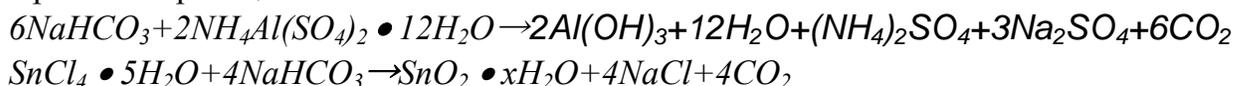
5. 25% Cr₂O₃ – 75% SnO₂. (1,401 г (NH₄)₃Cr(C₂O₄)₃ • 3H₂O и 1,1057 г SnC₂O₄ • H₂O).

Затем порошки были отпрессованы в таблетки(D=1,2 см) для удобства исследования физических свойств.

3.2. Получение твердых растворов оксида алюминия(III) в диоксиде олова гидрокарбонатным соосаждением.

Так соосаждение гидратом аммиака результата не дало (при промывке горячей водой осадок быстро растворялся и при дальнейшем охлаждении не выпадал), то было принято решение попробовать осадить с помощью гидрокарбоната.

Уравнение реакции:



Получали образцы следующих составов (мол. %):

1. 2% Al₂O₃ – 98% SnO₂. Для получения взяли 0,0861г NH₄Al(SO₄)₂ • 12H₂O и 1,719г SnCl₄ • 5H₂O (В ступке перетираем смесь квасцов, тетрахлорида олова и гидрокарбоната натрия. Полученную смесь осторожно всыпаем в кипяток, начинается бурное выделение CO₂. Началось медленное выпадение белого аморфного осадка. Затем несколько раз промываем осадок до отрицательной пробы на сульфат-ион. Осадок отфильтровываем на бумажном фильтре, а затем высушиваем в течении нескольких дней. Полученное белое твёрдое вещество прессовалось в таблетки(D=1,2 см)).

2. 5% Al₂O₃ – 95% SnO₂. 0,2152г NH₄Al(SO₄)₂ • 12H₂O и 1,6672г SnCl₄ • 5H₂O

3. 10% Al₂O₃ – 90% SnO₂. 0,4305г NH₄Al(SO₄)₂ • 12H₂O и 1,5795г SnCl₄ • 5H₂O

3.3. Получение твердых растворов диоксида олова в оксиде хрома(III) спеканием триоксалатохромата аммония и оксалата олова(II).

Так как сопротивление системы, полученной в пункте 3.1, оказалось больше 1ГОм, поэтому было принято решение проверить систему с другой стороны фазовой диаграммы.

Для получения взяли оксалата олова 0,088 г и триоксалатохромата аммония 2,705 г (смесь смешивали описанным в пункте 3.1 способом для увеличения однородности смеси), затем после разложения термического оксалата порошок спрессовали в таблетку, на которой было измерено сопротивление.

Все образцы были были отожены при T=1200 ° C в течение 2 часов, так предварительные отжиги при T=900 ° C не дали видимого результата.

4. Результаты и их обсуждение

На дифрактометре “ДРОН-3М” был проведен рентгенофазовый анализ следующих образцов: $\text{Cr}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_{1,95}$, $\text{Cr}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_{1,9}$, $\text{Cr}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_{1,8}$, $\text{Cr}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{O}_{1,8}$, $\text{Cr}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ (полученных способом описанными в разделах 3.1.). По результатам исследования можно заключить, что твердые растворы типа $\text{Cr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-0,5x}$ в исследуемой нами системе образуются лишь при малых содержаниях хрома (5-20%). При содержаниях хрома 25% и выше на рентгенограмме присутствуют наиболее интенсивные пики чистого Cr_2O_3 , что свидетельствует о присутствии двух фаз (приложение рис.1-3).

Полученные данные подтверждают результаты студентов ФНМ МГУ (Батук Д.Н. и Саполетова Н.А.), которые в 2003 году делали подобную работу. Изменение цвета образцов от светло-розового до зелёного объясняется тем, что с увеличением содержания хрома в твёрдом растворе интенсивность поглощения света красного света возрастает.

После отжига образцы были проанализированы на предмет электрической проводимости (в чём можно выразить благодарность сотруднику ФНМ МГУ Васильеву Роману Борисовичу) при температуре 300°C . Получены следующие результаты: $R(5\text{ мол\% Cr})=1,7-1,9\text{ ГОм}$, что соответствует $\rho=242,85\text{ КОм}\cdot\text{м}$, а $R(4,5\text{ мол\% Sn})=174\text{ КОм}$, что соответствует $\rho=2,48\text{ КОм}\cdot\text{м}$. Ширина запрещённой зоны для этой системы составила 1,7 эВ при температуре измерения сопротивления.

С образцов на основе Al РФА снят не был по причине поломки аппарата “ДРОН-3М”. По внешним признакам (изменение цвета образца с белого на светло-бледно-розовый) можно судить о том, что какие-то твёрдые растворы всё-таки в исследуемом нами образце проявились.

5. Выводы

1. Были получены 8 образцов системы оксидов SnO_2 и Cr_2O_3 с теоретическим содержанием оксида хрома 5, 10, 15, 20 мол. %, 3 образца системы SnO_2 и Al_2O_3 с теоретическим содержанием оксида алюминия 2, 5, 10 мол. % и 1 образец системы Cr_2O_3 и SnO_2 с теоретическим содержанием олова меньше 4,5 мол. %.

2. Полученные образцы были проанализированы методом рентгенофазового анализа.

3. Параметры ячейки:

<i>% Cr</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
<i>5%</i>	4,747	3,191
<i>10%</i>	4,751	3,192
<i>20%</i>		

4. Можно сделать вывод о существовании твердых растворов типа $\text{Cr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-0,5x}$ в области x от 0,05 до 0,1. При больших концентрациях хрома образуется механическая смесь оксидов состава $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$.

5. Исследование электропроводимости было произведено только для образца с содержанием хрома 5 мол %, так как в этой области наиболее вероятно существование твердых растворов.

6. Было показано, что в областях с низким содержанием олова и высоким хрома образуется полупроводник с запрещенной зоной при температуре 300°C равной 1,7 эВ.

7. Исследование системы $\text{Al} - \text{O} - \text{Sn}$ показало предполагаемое наличие твердых растворов в областях с содержанием алюминия менее 10-15 мол %.

6. Список литературы

1. Справочник ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ, под ред. Ф.Я. Галахова, т. 5, книга 4, стр.56, Ленинград “Наука”, 1988.
2. ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, под ред. В.П. Зломанова, изд-во Московского университета, 1994.
3. СПРАВОЧНИК ХИМИКА, под ред. Б.П. Никольского, т. 3, издательство химической литературы, 1952.
4. Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе «Неорганическая химия» т. II стр. 707, 613
5. Н.С. Ахметов, Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. Стр 492. М.: Высш. Шк.; 2002
6. Шрайвер, Эткинс «Неорганическая химия». Москва, Мир 2004. I том, стр. 184.
7. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон “Современная неорганическая химия”, “Мир”, Москва, 1969

7. Приложение

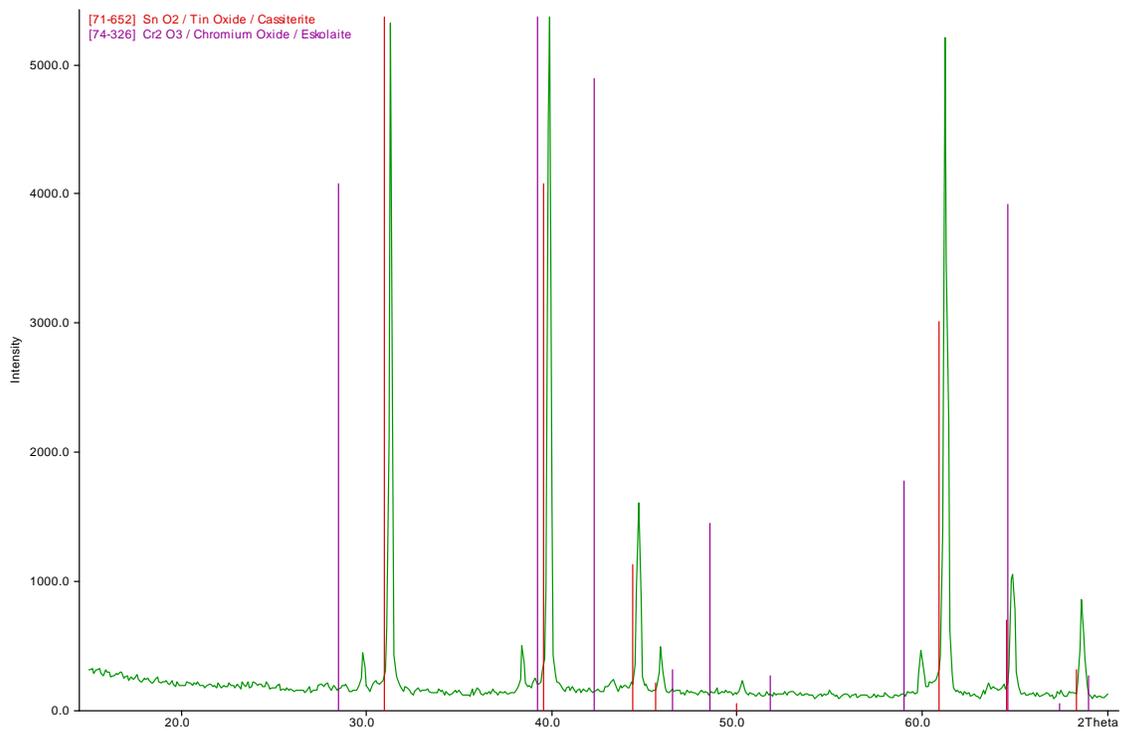


Рис. 1 (мольное содержание Cr 5 %)

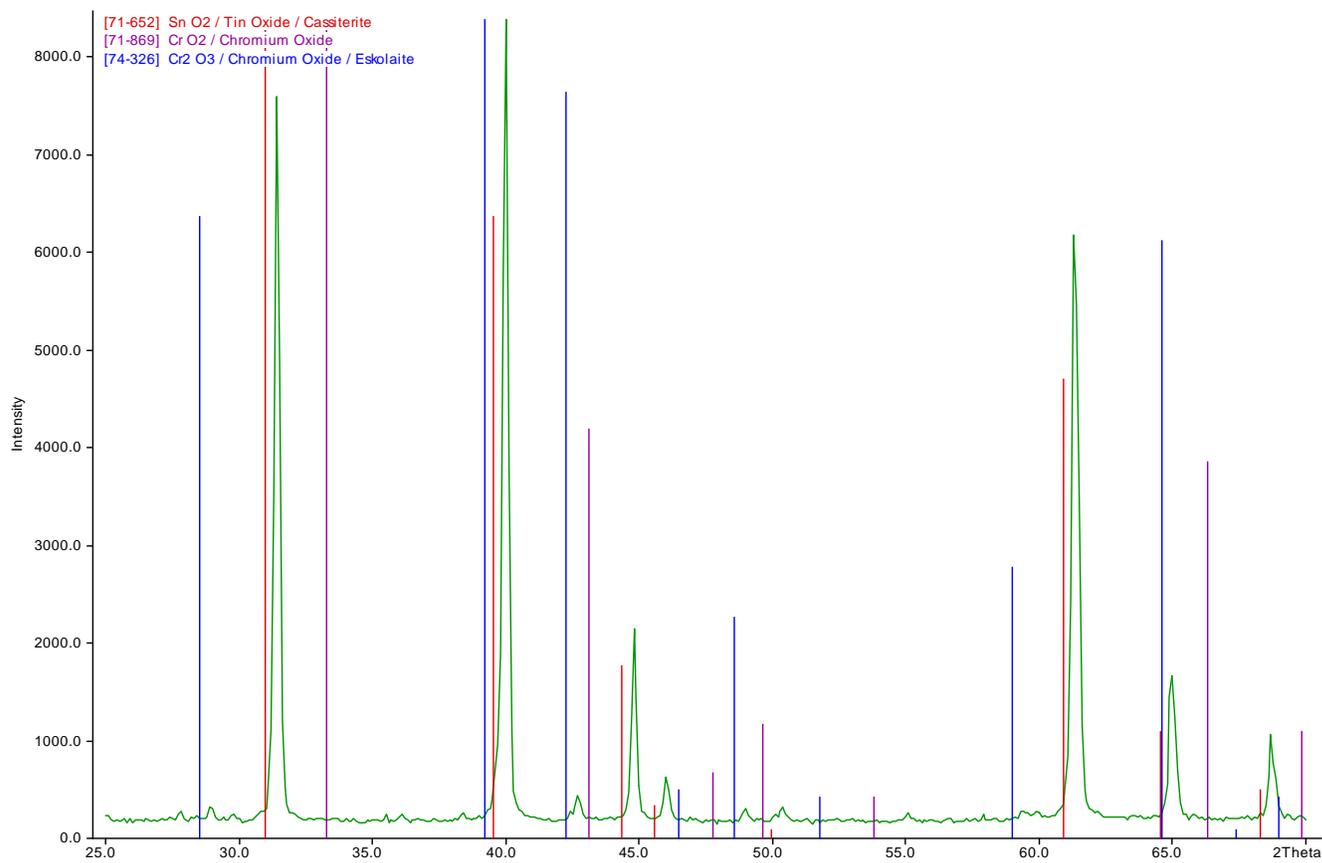


Рис. 2 (мольное содержание Cr 20 %)

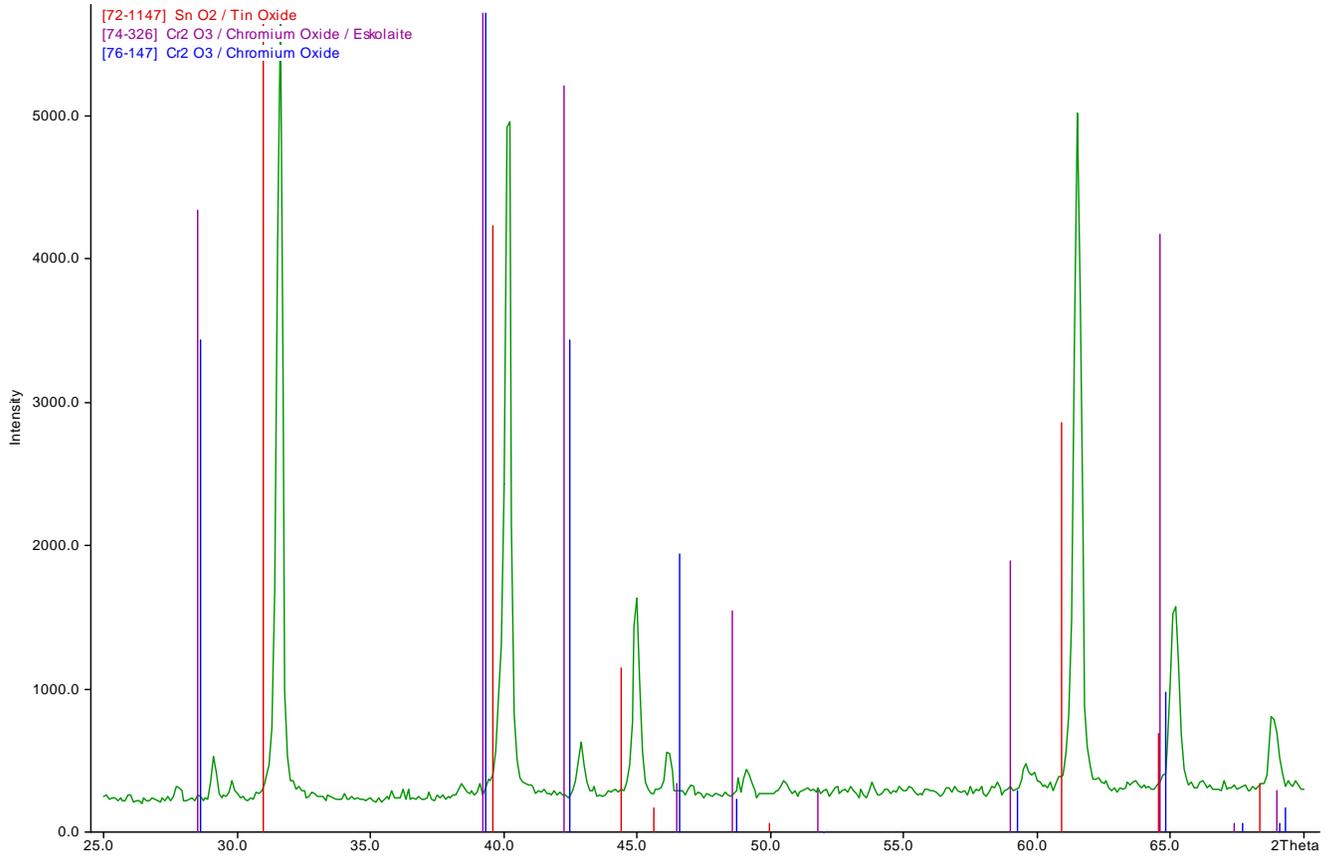


Рис. 3(мольное содержание Cr 25 %)

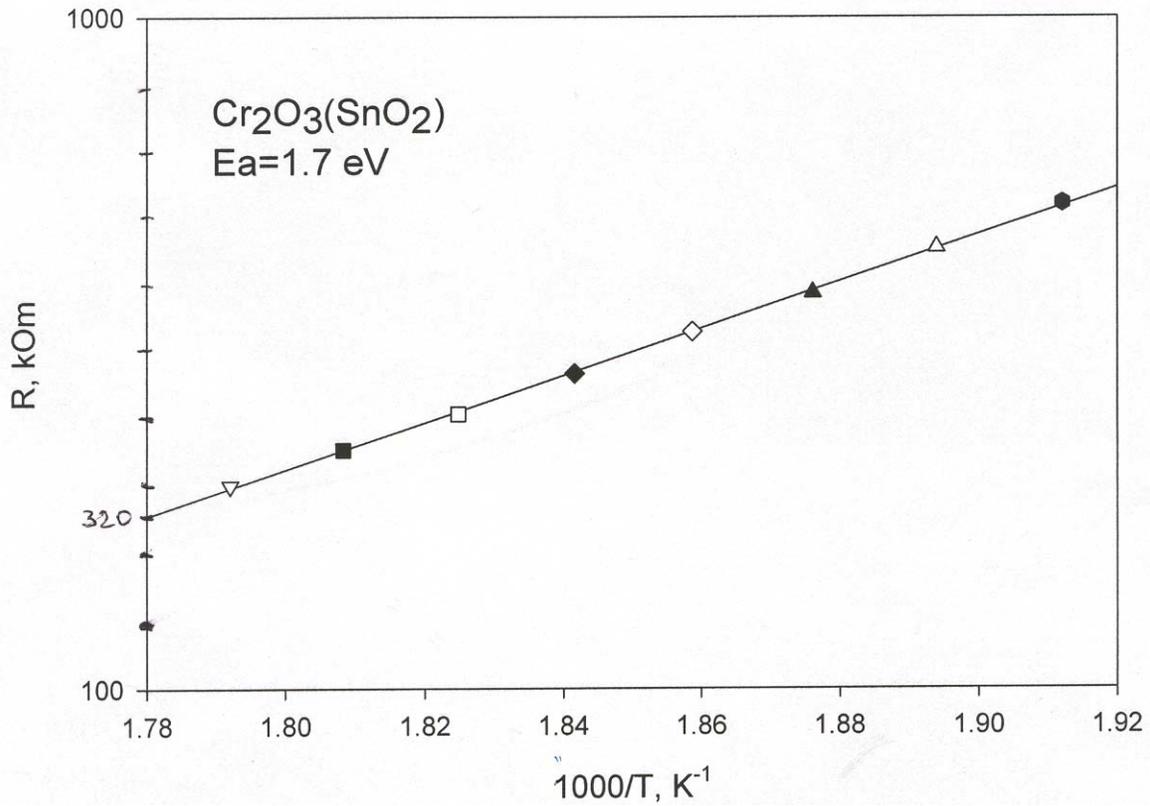


Рис. 4(зависимость $\rho(T)$ системы Cr₂O₃-SnO₂ с содержанием оксида олова 4,5 мол.%)