



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

*ОТЧЁТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ
ПРАКТИКУМУ*

*Синтез и исследование свойств цинк-оловянной
(Zn_2SnO_4) шпинели с частичным замещением атомов
Zn и Sn на атомы d-элементов
(Ni, Co, Cr, Mn)*

Руководители:

Жиров А.И.
Брылев О.А.
Гаршев А.В.
Корнев Ю.М.

Выполняли:

Елисеев А.А.
Кулагин А.А.

Москва
2008

Содержание:

1. Цели и задачи работы.....	3
2. Обзор литературы	4
2.1. Теория твердых растворов	4
2.2. Шпинели (общее описание и геология).....	4
2.3. Шпинели (химия).....	5
3. Экспериментальная часть	7
4. Анализ полученных данных	9
4.1. Результаты РФА.....	9
4.2. Результаты спектрального анализа	9
4.3. Итоги.....	9
5. Пожелания, благодарности	10
6. Список использованной литературы	11

1. Цели и задачи работы:

На десятидневном практикуме мы поставили перед собой следующие цели:

1. Изучение основ лабораторной техники, операций по очистке, различным видам синтеза, знакомство с химической посудой и оборудованием для проведения синтеза в процессе получения твердых растворов на основе оксидных систем $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{NiO}$; $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{CoO}$; $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{MnO}$; $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$.
2. Целью нашей работы стало изучение образцов, полученных методом спекания оксалатов.
3. Анализ зависимости цвета образцов от содержания хромофора. В рамках обозначенной системы оксидов нами были исследованы оксидные материалы со структурой шпинели.

2. Обзор литературы:

2.1. Теория твердых растворов: Твёрдые растворы, твёрдые фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов смешаны в известных пределах или неограниченно в общей кристаллической решётке. Растворимость в твёрдом состоянии свойственна всем кристаллическим твёрдым телам. В большинстве случаев эта растворимость ограничена узкими пределами, но известны системы с непрерывным рядом твердых растворов (например, Cu – Au, Ti – Zr, Ge – Si, GaAs – GaP). По существу все кристаллические вещества, известные как «чистые» или «особо чистые», являются твердыми растворами с очень малым содержанием примесей, поскольку абсолютная чистота практически недостижима. В природе широко распространены твердые растворы минералов. Наличие широкой области твердых растворов на основе соединений или главным образом металлов имеет громадное значение в технике, так как образующиеся при этом сплавы отличаются более высокими механическими, физическими и др. свойствами, чем исходные компоненты. При распаде твердых растворов сплавы приобретают новые, часто особые свойства. Примесные атомы или атомы легирующих элементов могут образовывать с матрицей основного кристалла либо твердого раствора замещения, либо твердого раствора внедрения; это зависит в основном от двух факторов: размерного и электрохимического. Известны два полуэмпирических правила Юм-Розери, согласно которым твердый раствор замещения образуются лишь теми атомами, которые, во-первых, имеют близкие по размерам радиусы (отличающиеся не более чем на 15%, а в случае твёрдых растворов на основе Fe – не более чем на 8%) и, во-вторых, электрохимически подобны (находятся не слишком далеко друг от друга в ряду напряжений). Твердые растворы внедрения образуются в тех случаях, когда размеры атомов компонентов существенно отличаются друг от друга и возможно внедрение атомов одного сорта в пустоты (междоузлия) кристаллической решётки, образованной атомами другого сорта. Образование подобных твердых растворов типично для растворения в металлах таких неметаллов, как бор, кислород, азот и углерод. Твердые растворы как замещения, так и внедрения могут быть либо неупорядоченными – со статистическим распределением атомов в решётке, либо частично или полностью упорядоченными – с определённым расположением атомов разного сорта относительно друг друга. Полностью упорядоченные твердые растворы принято называть сверхструктурными. В некоторых случаях в твердых растворах атомы одного сорта могут стремиться к объединению, образуя скопления, которые, в свою очередь, могут определённым образом ориентироваться или упорядоченно распределяться. Экспериментальные данные об упорядочении твердых растворов получают в основном при изучении диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Твердые растворы, находящиеся в термодинамическом равновесии, в макроскопическом масштабе можно считать истинно гомогенными; однако при этом они не обязательно гомогенны при рассмотрении в атомном масштабе. Наряду с двумя основными типами твердых растворов – замещения и внедрения – может быть выделен и третий тип – твердые растворы вычитания, образованные вакантными узлами кристаллической решётки. Существуют и неметаллические системы, которые относят к твердым растворам, обладающие весьма ценными свойствами и широко используемые в современной технике, например полупроводники и ферриты.

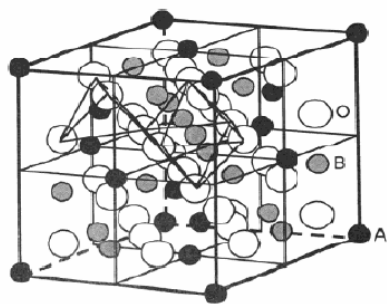


Рис. 3
Структура шпинели.

A – тетраэдрические позиции,
B – октаэдрические позиции,
O – анионы кислорода.

2.2. Шпинели (общее описание и геология):

Формула главного представителя группы шпинели – $MgAl_2O_4$. Название, вероятно, происходит от лат. «спинелла» – маленький шип, что связано с октаэдрической формой

кристаллов. Цвет – зеленовато-синий, от синего до черного, розовый, красный (обусловлен примесями). Встречается преимущественно в форме октаэдрических кристаллов (другие простые формы редки) обычно небольших размеров. Менее распространены изометрические зерна и зернистые агрегаты. У реальных кристаллов шпинели обычно наиболее развита одна или пара противоположных граней октаэдра. При этом шпинелевые двойники приобретают характерный треугольно-пластинчатый облик с раздвоенными (входящими) углами. Окраска шпинели определяется в основном изоморфной примесью Fe^{2+} (плеонаст и герцинит – зелено-бурая до черной), Fe^{3+} (хлоршпинель – травяно- и оливково-зеленая), Fe^{2+} , Fe^{3+} , и Cr (пикотит – желто-зеленая, зеленая), Zn (ганошпинель – зеленовато-синяя, темно-синяя). Типичный минерал магнезиальных скарнов, ассоциирующий с форстеритом, энстатитом, диопсидом, кальцитом и др. В основном минералы группы шпинели присутствуют в качестве акцессорных в основных изверженных породах, некоторых пегматитах, метаморфизованных глинозёмистых осадочных породах и глинозёмсодержащих ксенолитах в изверженных породах, а также в контактово-метаморфических известняках. При их разрушении образуются пески, содержащие шпинель (Шри-Ланка, Бирма). Герцинит обычно встречается в богатых железом и обеднённых кремне-кислотой глинозёмистых контактовых роговиках и их ксенолитах, в гранулитах, метаморфизованных пироксенитах и ультраосновных породах. Ганит распространён мало, известен в гранитных пегматитах. Галаксит редок. Магнетит широко распространён как неотъемлемый акцессорный минерал изверженных пород и присутствует в составе так называемых черных песков, образованных при их разрушении. Также он нередко встречается совместно с ильменитом в породах габбровой серии (Эгерсунн, Норвегия, ЮАР), а в ассоциации с апатитом – в сиенит-порфирах известного месторождения Кируна в Швеции. Вследствие метоморфизма магнетит образуется в пластовых ремнистых железных рудах докембрийского возраста. Часто содержит титан. Отмечается в умарольных отложениях Долины Десяти Тысяч Дымов на Аляске. Франклинит является основным минералом цинковых месторождений, залегающих в кристаллических известняках во ранглин-Фернас, Нью-Джерси. Другие члены подгруппы магнетита редки. Хромит неизменно связан с перидотитами (или с развитыми по ним серпентинитами), норитами и анортозитами. Его сегрегации в магматических породах часто имеют форму латерально выдержанных слоёв, аккумулирующих большие запасы хромита. Крупные месторождения находятся на Урале, ЮАР, Зимбабве, Кубе и т.д. Ульвошпинель встречается практически только в виде микроскопических выделений в агнетите. Эти очень тонкие выделения, развивающиеся по двум плоскостям под прямым углом друг к другу, образуют так называемую коробчатую или тканевую структуру, которая наблюдается в шлифах. Маггемит является продуктом окисления магнетита. Прозрачная разновидность минерала – благородная шпинель – является драгоценным камнем. Крупные (размер по ребру более 10 мм) непрозрачные трещиноватые кристаллы розовой шпинели используются как коллекционный материал. Находки такого материала связаны преимущественно с магнезиальными скарнами (месторождение Кухилал на Памире). Наибольший интерес представляют образцы кальцифиров, содержащие мелкие прозрачные кристаллы розово-красной шпинели в ассоциации с оранжевым дравитом и клиногумитом. Коллекционное значение имеют также крупные (5–10 см), хорошо ограненные кристаллы шпинели темно- синего и черного цвета, включенные в кальцифиры (Алданский р-он Якутии). Очень декоративны штуфы кристаллов шпинели и диопсида в белой или розоватой кальцитовой массе. Прекрасные кристаллы темно-зеленой и черной хлоршпинели в ассоциации с диопсидом, гранатом, везувианом, хлоритами встречаются в хлоритовых скарнах (месторождения Шишимское и Назямские горы в Челябинской обл.).

- 2.3. Шпинели (химия):** Шпинели (от немец. Spinnel, умен. от лат. spina – шип, терновник: по форме кристаллов) – минералы класса сложных оксидов общей формулы AM_2O_4 , где: А – Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , М – Al^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , V³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺. Шпинели – системы твердых растворов с широким изоморфизмом катионов А и М; в пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, между членами различных

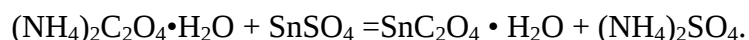
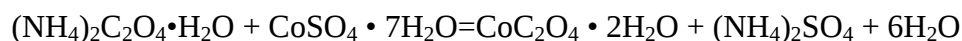
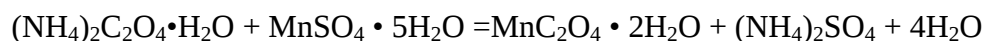
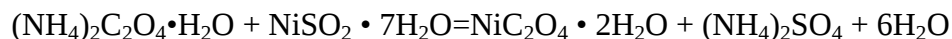
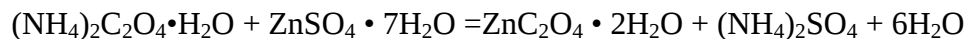
рядов ограниченная. Шпинели кристаллизуются в кубической сингонии, образуя главным образом октаэдрические кристаллы. Элементарная ячейка шпинели содержит 32 атома О, 8 атомов Mg и 16 атомов Al. Цвет шпинели определяется степенью окисления основных катионов и наличием Примесей. Для $MgAl_2O_4$ $a = 0.8084$ нм. Плотность 3.55 г/см³. Разложение катионов нормальное (в элементарной ячейке тетраэдров занято катионами Mg^{2+} , 16 октаэдров – катионами Al^{3+}). Трансляция – операция симметричного преобразования путем параллельного переноса. В примитивных решетках все трансляции являются суммой целых трансляций по ребрам элементарной ячейки; в центрированных есть также Трансляции на половину объемной, граневой или всех трех граневых диагоналей, соответственно этому они называют объемно-, базо- и гранецентрированными. Шпинель обладает гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК) Все шпинели отличаются высокой твердостью (5-8 по минералогической шкале), термической и химической стойкостью. Большинство шпинелей растворимо в концентрированных кислотах и все растворимы в растворах $KHSO_4$ и Na_2CO_3 . Шпинели – главные носители магнитных свойств горных пород. Магниева шпинель, относящаяся к нормальным шпинелям, имеет низкую электропроводимость. Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования; они устойчивы к выветриванию, образуют россыпи. В природе шпинели часто встречаются в виде акцессорных минералов (входят в состав горных пород в Количествах менее 1% по массе). Крупные промышленные скопления образуют только ферришпинели и хромошпинели – важные руды для получения Cr, выплавки Fe и попутного извлечения V; многие минералы применяют в качестве катализаторов химико-технологических процессов (например, в синтезе этилен оксида), в производстве керамики, огнеупоров, термостойких красок. Известно большое число синтетических шпинелей (получают сплавлением или спеканием соответствующих оксидов при 1400-1920°C, а так же нагреванием Al- Mg- содержащих минералов, например мусковита), в которых кроме катионов, характерных для природных минералов, могут содержаться ионы Ca, Li, Cd, W, Cu, Ga, Ge, Ag, Sb, Nb, In. Как разновидность ферритов эти шпинели лежат в основе разнообразных магнитных материалов и диэлектриков, используемых для изготовления элементов запоминающих устройств ЭВМ. За основу нами была взята шпинель Zn_2SnO_4 Нами было исследовано семь семейств оксидных материалов на основе этой шпинели:

- 1) $Zn_{2-x}Ni_xSnO_4$ – атомы Ni замещают атомы Zn в кристаллической решетке шпинели в октаэдрических позициях;
- 2) $Zn_{2-x}Co_xSnO_4$ – атомы Co замещают атомы Zn в кристаллической решетке шпинели в тетраэдрических позициях;
- 3) $Zn_2Mn_xSn_{1-x}O_4$ – атомы Mn замещают атомы Sn в кристаллической решетке шпинели в октаэдрических позициях;
- 4) $Zn_2Ni_xSn_{1-x}O_4$ – атомы Ni замещают атомы Sn в кристаллической решетке шпинели в октаэдрических позициях;
- 5) $Zn_{2-x}Co_{2x}Sn_{1-x}O_4$ – атомы Co замещают атомы Zn и Sn в кристаллической решетке шпинели октаэдрических позициях;
- 6) $Zn_{2-x}Cr_{2x}Sn_{1-x}O_4$ – атомы Cr замещают атомы Zn и Sn в кристаллической решетке шпинели октаэдрических позициях;

3. Экспериментальная часть:

Синтез прекурсоров:

Для получения шпинелей необходимо оксалаты металлов Sn, Zn, Ni, Co, Mn. Прекурсоры были получены по реакциям:



Приведем методику получения оксалата олова. Расчет ведется на 10 г. конечного продукта. Следует воспользоваться данными о растворимости (в данном случае нужно знать растворимость сульфата олова и оксалата аммония). После измерения массы $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и SnSO_4 разогревается вода до 90 градусов. После этого растворяем (по отдельности!) соли. Горячие растворы сливаем. Выпавший осадок фильтруется на стеклянном фильтре. Полученный фильтрат сливается, а осадок сушится. После сушки желательно взвесить получившийся оксалат и посчитать выход. Выход в среднем около 76%. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (дихромат аммония) имелся в практикуме.

Как уже отмечалось выше, в процессе нашей работы для получения шпинелей мы использовали метод спекания. Мы выбрали этот метод не случайно. Исходя из опыта предыдущих лет, было выявлено, что при использовании метода спекания достигается наибольшая гомогенизация смеси. Также при формировании структуры шпинели можно добиться наиболее точной заданной стехиометрии (в отличие от метода соосаждения!).

Синтез шпинелей.

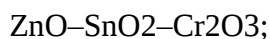
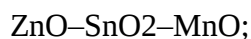
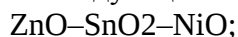
Отжиг на газовой и воздуходувной горелках. Тщательно перетертые в ступке смеси сначала нагрели на газовой горелке до удаления кристаллогидратной воды, а также смеси газов (CO , CO_2). После этого полученные и заново перетертые смеси оксалатов нагревались на газовой горелке до прекращения газовыделений.

Отжиг в печи

Образцы сначала поставили в печь при температуре 900°C на 2 часа. Из опыта предыдущих лет было выявлено, что этого недостаточно, поэтому образцы прошли отжиг при температуре 1200°C (в течение 2 часов). Были получены шпинели состава: $\text{ZnO-SnO}_2\text{-MnO}$; $\text{ZnO-SnO}_2\text{-NiO}$; $\text{ZnO-SnO}_2\text{-CoO}$; $\text{ZnO-SnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Некоторые образцы были отданы на рентгенофазовый и спектральный анализы (об этом позже).

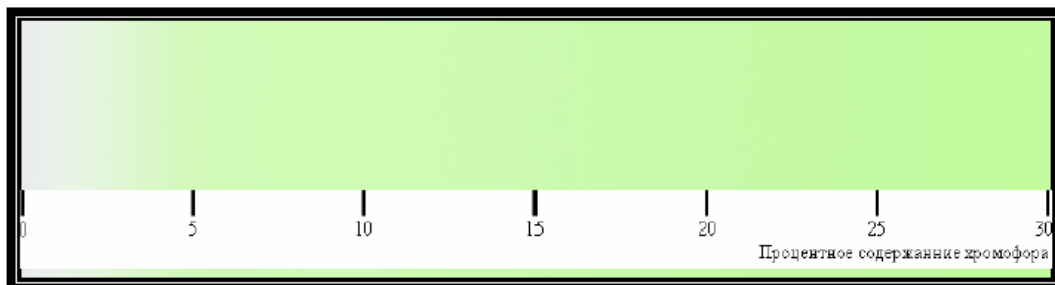
Итак, нами были получены шпинели следующего состава:



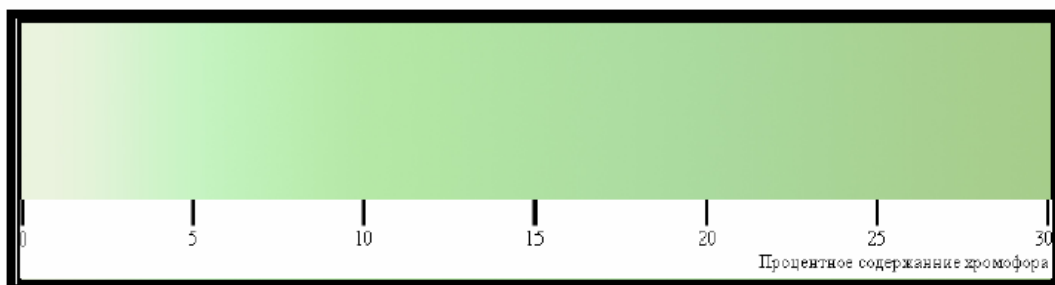
В работах наших коллег, занимающихся этой же темой, отмечалась зависимость цвета порошка от количества хромофора. В частности, было получено 2 состава шпинелей: замещением

Zn и замещением Sn никелем. Однако результаты нашей работы показывают, что Ni однозначно идет в обе позиции одновременно (вне зависимости от того, куда его «направляют!»). Это доказывается окраской - порошок был желтовато-зеленого цвета, что говорит о том, что Ni пошел в тетраэдрические позиции Zn и октаэдрические позиции Sn (напомним, что ион Ni^{+2} при КЧ-4 окрашен в желтый цвет, а при КЧ-6 окрашен в синий цвет). Эту особенность необходимо проверить будущим коллегам, которые будут заниматься данной темой. Желательно попробовать другой метод получения шпинелей (например, соосаждение) и сделать РФА, чтобы подтвердить результаты.

Ni^{4+}
900



Ni^{4+}
1200



4.3. Итоги. Вещества, полученные нами по методу оксалатного спекания, имеют примеси оксидов цинка и олова, что вызвано плохой гомогенизацией смеси реагентов. В случаях замещения цинка и олова никелем или кобальтом происходило замещение и

тетраэдрические и октаэдрические позиции, что вызвало смешанную окраску результирующего порошка. Что касается марганца, то он однозначно входил в октаэдрические позиции вне зависимости от элемента замещения - это обеспечивало розовую окраску порошка.

5. Пожелания, благодарности:

По собственному опыту хочется передать, что «секрет успеха» в повышении гомогенизации смеси (химической или механической). Выражаем благодарность преподавателям химии, незамедлительно помогавшим нам при выполнении работы. В особенности, **А.И.Жирову** за ценные советы и искрометный юмор!!!

6. Список использованной литературы:

- 1) «Физико-химические основы неорганической химии» под ред. Ю.Д.Третьякова, т.1
- 2) Неорганическая химия . Ю.Д. Третьяков., “Химия”, М., 2001
- 3) Методическая разработка к практикуму: «Начала химического эксперимента»,
издательство МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. А.И. Баранов, П.С. Бердонов, Д.О. Чаркин
- 4) Справочник химика. (2-ое изд.) т.3, М.: «Химия», 1965
- 5) «Химия твердого тела», А.Вест, издательство «Мир», 1988
- 6) Диаграммы состояния тугоплавких оксидов