

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, Mn)*

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

Выполнили:  
Тимошкин Илья  
Ким Юлия

Содержание	
Цели и задачи работы.....	3
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	4
2.1. Теория твердых растворов .....	4
2.2. Шпинели (общее описание и геология).....	5
2.3. Шпинели (химия) .....	6
3. 3.Экспериментальная часть.....	7
3.1. Синтез прекурсоров.....	7
3.2 Синтез целевого продукта.....	8
3.3 Метод соосаждения.....	9
4. Обсуждение результатов.....	10
5. Анализ полученных данных.....	12
5.1.Результаты РФА.....	12
6. Выводы.....	13
7. Список литературы.....	14
Благодарности .....	15

## **1. Цели и задачи работы:**

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
  - а)  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{NiO}$ ;
  - б)  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{CoO}$ ;
  - в)  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{MnO}$ .
2. Изучение образцов, полученных методом спекания оксалатов.
3. При синтезе оксидных материалов важна высокая степень однородности распределения компонентов. Целью нашей работы стало изучение образцов, полученных методом оксалатного соосаждения.
4. 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.

## 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 наличием примесей) 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). 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. Также они содержатся в контактово-метаморфических известняках. При их разрушении образуются пески, содержащие шпинель (Шри-Ланка, Бирма). Многие шпинели – важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка. Они применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок.

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 кальцитовых 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.).

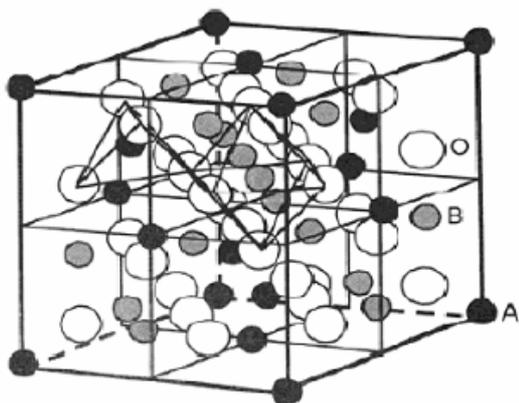


Рис. 3  
Структура шпинели.

А – тетраэдрические позиции,  
В – октаэдрические позиции,  
О – анионы кислорода.

### 2.3. Шпинели (химия):

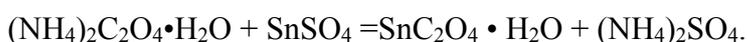
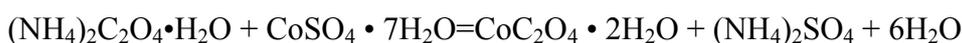
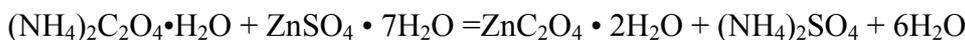
Шпинели (от немец. Spinnel, умен. от лат. spina – шип, терновник: по форме кристаллов) – минералы класса сложных оксидов общей формулы  $AM_2O_4$ , где: А –  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , М –  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $V^{+3}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ . 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/см<sup>3</sup>.

По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные (8 тетраэдров занято катионами  $A^{2+}$ , 16 октаэдров - катионами  $B^{3+}$ ), обращенные (8 тетраэдров занято  $B^{3+}$ , 16 октаэдров 8  $B^{3+}$  и  $A^{2+}$ ) и промежуточные шпинели. 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 была взята шпинель  $Zn_2SnO_4$ .

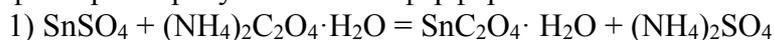
### 3. Экспериментальная часть:

#### 3.1. Синтез прекурсоров:

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



Для синтеза оксалатов олова и цинка использовались  $\text{SnSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Сначала готовились насыщенные при 90 °С растворы  $\text{SnSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2 реакции), (использовались данные о растворимости соответствующих солей в воде при температуре 90 °С). Далее горячие растворы были слиты, попарно с  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Причем приливались растворы именно к оксалату аммония. Для осаждения оксалатов растворы были поставлены охлаждаться до комнатной температуры в водяную баню. Полученные препараты фильтровались на стеклянном фильтре и просушивались в фарфоровой чашке.



$$m: 10\text{г} \quad 7.1\text{г} \quad 11.25$$

$$v: 0.05\text{моль} \quad 0.05\text{ моль} \quad 0.05\text{моль}$$

$$\text{При } 90^\circ \text{C} : 18 \text{ г SnSO}_4 - 100 \text{ г H}_2\text{O}$$

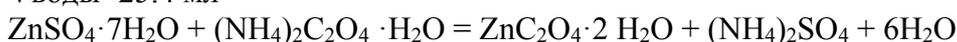
$$10\text{г SnSO}_4 - \text{в } x \text{ г H}_2\text{O}$$

$$V_{\text{воды}} = 55.5 \text{ мл}$$

$$\text{При } 90^\circ \text{C} : 27,9 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 100 \text{ г H}_2\text{O}$$

$$7.1\text{г } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{в } x \text{ г H}_2\text{O}$$

$$V_{\text{воды}} = 25.4 \text{ мл}$$



$$m: 10\text{г} \quad 7.42\text{г} \quad 9.45 \text{ г}$$

$$v: 0,05 \text{ моль} \quad 0,05 \text{ моль} \quad 0,05 \text{ моль}$$

$$\text{При } 90^\circ \text{C} : 64 \text{ г ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ в } 100 \text{ г H}_2\text{O}$$

$$15 \text{ г ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ в } x \text{ г воды}$$

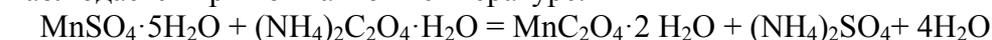
$$V_{\text{воды}} = 23.4 \text{ мл}$$

$$\text{При } 90^\circ \text{C} : 27,9 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ в } 100 \text{ г H}_2\text{O}$$

$$7,42 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ в } x \text{ г воды}$$

$$V_{\text{воды}} = 26.6 \text{ мл}$$

Для приготовления оксалатов допантов была применена аналогичная методика. За исключением сульфата марганца, поскольку для него максимум растворимости наблюдается при комнатной температуре.



$$m: 10\text{г} \quad 5.68\text{г} \quad 7.16$$

$$v: 0.04\text{моль} \quad 0.04 \text{ моль} \quad 0.04\text{моль}$$

$$\text{При } 20^\circ \text{C} : 62,9 \text{ г MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ в } 100 \text{ г H}_2\text{O}$$

$$10 \text{ г MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ в } x \text{ г воды}$$

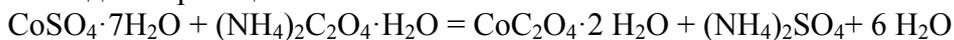
Vводы=16мл

При 90° C: 27, 9 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O в 100 г H<sub>2</sub>O

5.68 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O в х г воды

Vводы=20.36 мл

Оксалат кобальта получен по этой же схеме, причем с той же спецификой растворимости, что и для марганца.



m: 10г                      5.68г                      7.32

v: 0.04моль                      0.04 моль                      0.04моль

При 20° C: 35,5 г CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O в 100 г H<sub>2</sub>O

10 г CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O в х г воды

Vводы=28.2 мл

При 90° C: 27.9 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O в 100 г H<sub>2</sub>O

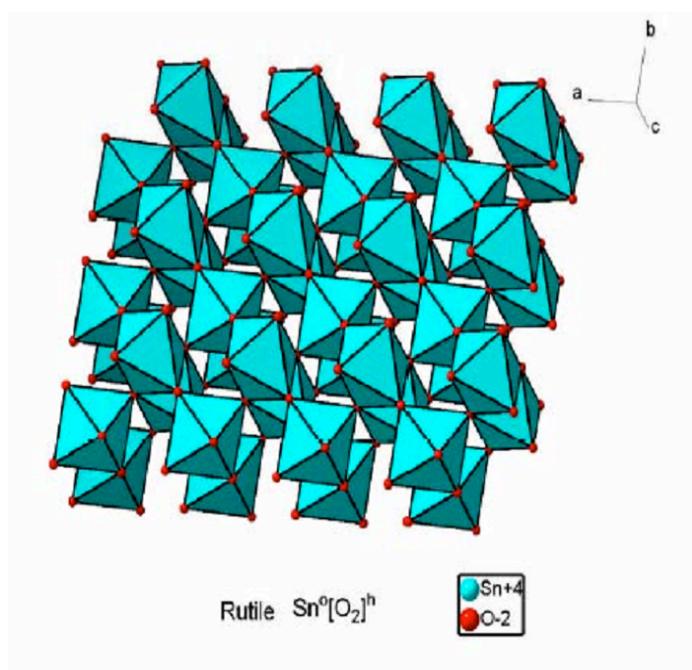
5.68 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O в х г воды

Vводы= 20.3 мл

Оксалат никеля был получен по той же схеме.

### 3.2. Синтез целевого продукта

Для получения необходимых шпинелей была использована одна и та же методика. Вещества (оксалаты), полученные на первом этапе, были высушены на воздухе. Далее готовились SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O и соответствующий оксалат необходимого допанта. Соли, взятые в качестве реагентов, при нагревании должны разлагаться до оксидов. Необходимо отметить, что получить шпинель непосредственно из оксидов весьма затруднительно, поскольку оксид олова SnO<sub>2</sub> имеет кристаллическую структуру типа рутила, которая обладает большой энергией и поэтому очень затруднительно образует твердые растворы.



Структура рутила

Образующиеся оксиды обладают хорошо развитой поверхностью и сильно дефектной кристаллической структурой, следовательно, граница раздела фаз увеличивается и, с повышением реакционной способности оксидов, скорость реакции увеличивается. В этом и заключается положительная сторона данного метода. Смесь нужных кристаллогидратов в течение нескольких минут тщательно растирали в ступке для достижения наилучшей гомогенизации.

Синтез шпинелей.

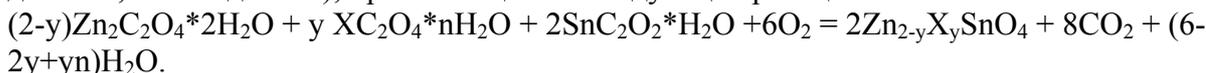
1 этап: Обжиг на газовой и воздуходувной горелках. Тщательно перетертые в ступке смеси сначала нагрели на газовой горелке до удаления кристаллогидратной воды, а также смеси газов (CO, CO<sub>2</sub>). После этого полученные и заново перетертые смеси оксалатов нагревались на газовой горелке до прекращения газовой выделений и изменения цвета.

2 этап: обжиг в высокотемпературной печи в двух режимах: 900 и 1200°C.

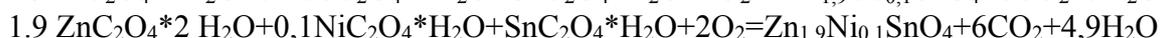
Синтез цинк-оловянной шпинели протекал непосредственно по следующей реакции.



Мы рассматривали вещества, полученные по следующей схеме: замещение вместо Zn (октаэдрические и тетраэдрические позиции цинка) Zn<sub>2-y</sub>X<sub>y</sub>SnO<sub>4</sub>, (где y-мольная доля допанта, а X – допант), протекающие по следующей реакции:

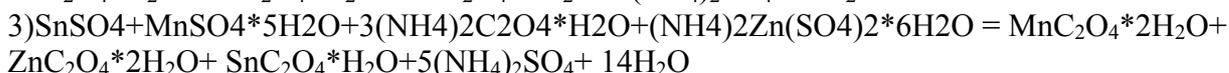
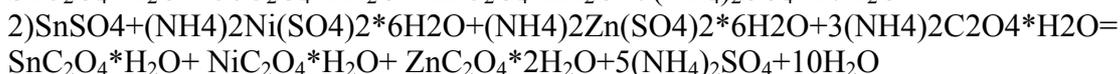
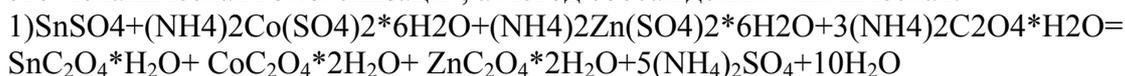


Запишем уравнения протекающих реакций.



### 3.3.Метод соосаждения.

Метод соосаждения гораздо более выгоден, чем метод спекания, так как метод спекания это механическая гомогенизация, а метод соосаждения - химическая.

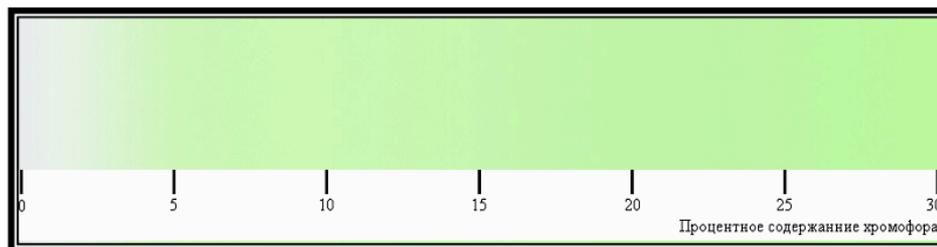


Смешиваем прекурсоры, в качестве которых в данном случае выступали шениты соответствующих металлов, в подсчитанных количествах, затем высыпая нашу смесь маленькими порциями в большое количество кипящей воды, при этом постоянно помешивая. Образовавшийся осадок профильтровали, высушили и затем нагревали на горелке в течение 2 часов (изменился цвет), далее провели высокотемпературный обжиг при 1200 °C.

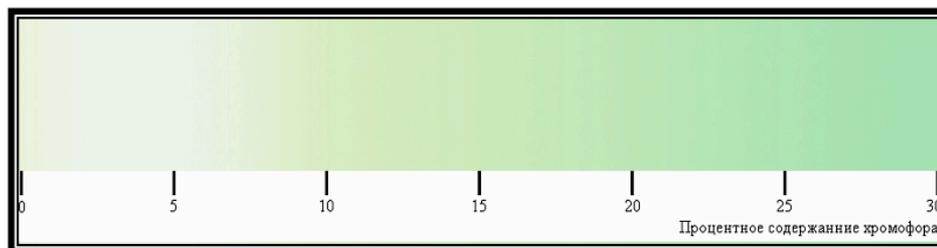
#### 4.Обсуждение результатов:

Цвет порошка зависит 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<sup>2+</sup> при КЧ-4 окрашен в желтый цвет, а при КЧ-6 окрашен в синий цвет).

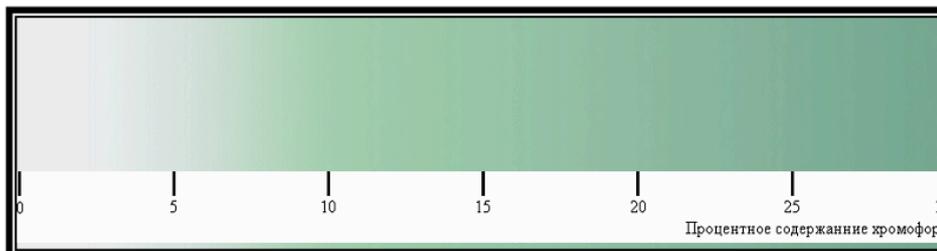
**Ni<sup>2+</sup>**  
**900**



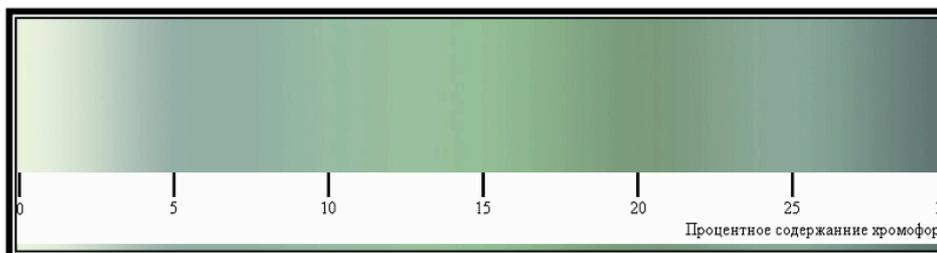
**Ni<sup>2+</sup>**  
**1200**



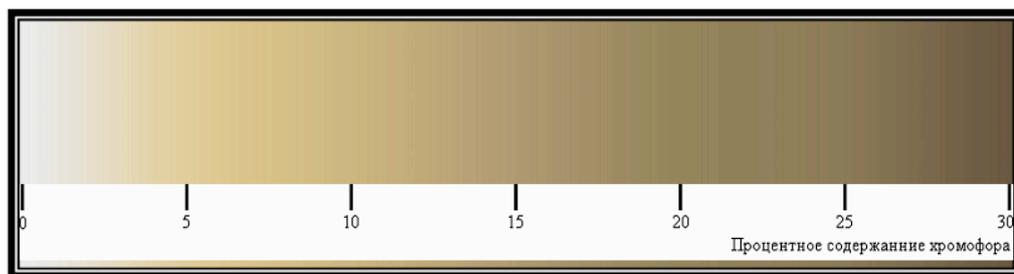
**Co<sup>2+</sup>**  
**900**



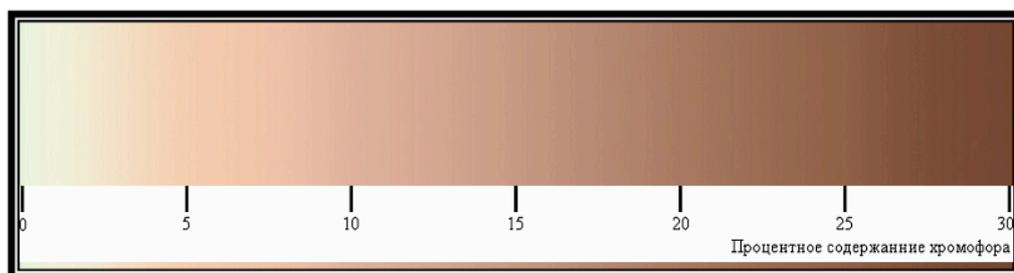
**Co<sup>2+</sup>**  
**1200**



**Mn<sup>4+</sup>**  
**900**



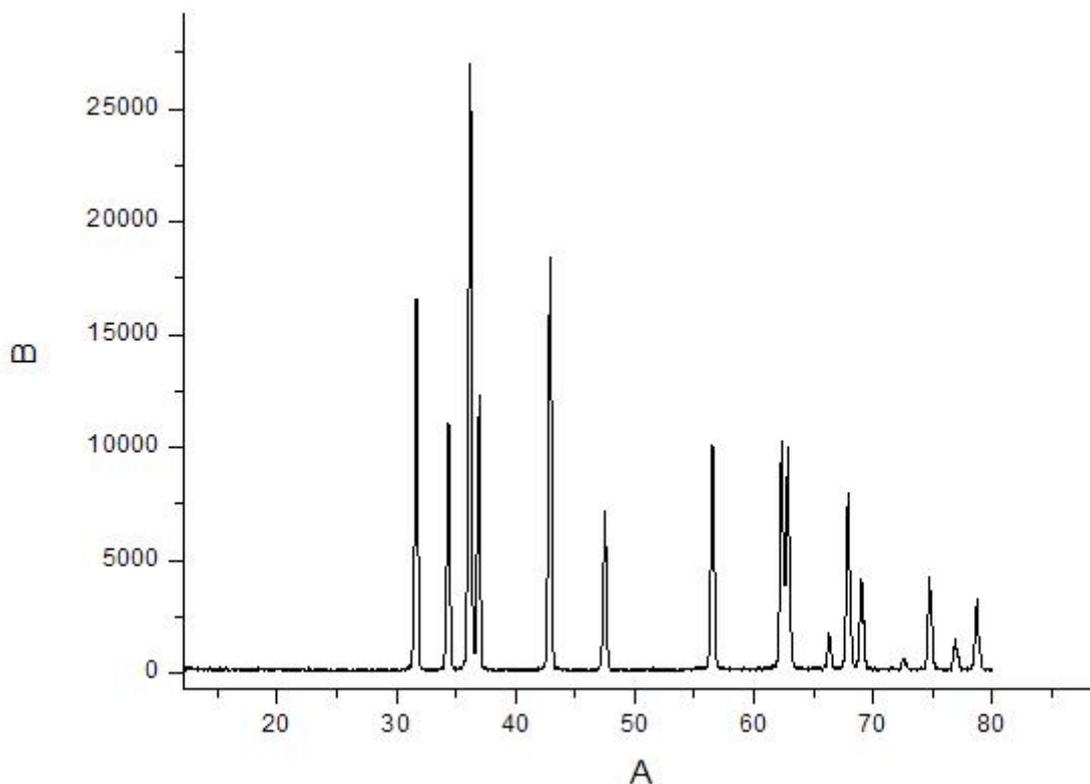
**Mn<sup>4+</sup>**  
**1200**



## 5. Анализ полученных данных:

Некоторые образцы были отданы на рентгенофазовый и спектральный анализы.

**5.1. Результаты РФА.** Ниже представлена рентгенограмма образца  $Zn_{1.9}Mn_{0.1}SnO_4$ . Согласно полученным результатам, образец является двухфазным



2Theta	sin (THETA)	d	1/d <sup>2</sup>			h <sup>2</sup> +k <sup>2</sup> +l <sup>2</sup>	hkl	a	Total
31,68	0,27282	2,8257	0,12524	1,00001	3,00003	3	111	4,89426	4,89133+-0,06555
34,38	0,2954	2,60972	0,14683	1,17238	3,51715	--	--	--	
36,2	0,31052	2,48258	0,16225	1,29554	3,88663	4	200	4,96515	
36,94	0,31665	2,43453	0,16872	1,34719	4,04156	--	--	--	
42,92	0,36567	2,10816	0,22501	1,7966	5,3898	5	210	4,71398	
47,5	0,40255	1,91502	0,27268	2,17726	6,53177	--	--	--	
56,5	0,4731	1,62947	0,37662	3,00722	9,02167	9	300,221	4,8884	
62,36	0,51749	1,48968	0,45062	3,59806	10,79419	--	--	--	
62,82	0,52092	1,47988	0,45661	3,6459	10,93771	11	311	4,9082	
66,28	0,54644	1,41077	0,50245	4,01188	12,03563	12	222	4,88703	
67,92	0,55836	1,38064	0,52461	4,18887	12,56661	--	--	--	
69,02	0,5663	1,3613	0,53963	4,30875	12,92626	13	320	4,90822	
72,66	0,59218	1,30181	0,59007	4,71154	14,13461	14	321	4,87092	
74,74	0,6067	1,27065	0,61937	4,94544	14,83631	15	--	4,92121	
76,92	0,6217	1,23998	0,65038	5,19308	15,57923	--	--	--	
78,7	0,63379	1,21634	0,67591	5,39693	16,1908	16	400	4,86536	

	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
I	10	4,88227	0,06555	48,82274	4,71398	4,89133	4,96515

## 6. Выводы

В результате проделанной работы нами было получено три шпинели составом

- 1)  $Zn_{1.9}Ni_{0.1}SnO_4$ , где атомы Ni замещают атомы Zn в кристаллической решетке шпинели в октаэдрических и тетраэдрических позициях;
- 2)  $Zn_{1.9}Co_{0.1}SnO_4$ , где атомы Co замещают атомы Zn в кристаллической решетке шпинели в октаэдрических и тетраэдрических позициях;
- 3)  $Zn_{1.9}Mn_{0.1}SnO_4$ , где атомы Mn замещают атомы Zn в кристаллической решетке шпинели в октаэдрических позициях.

## 7. 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. Бердоносков, 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

**Благодарности.**

Выражаем благодарность Александру Ивановичу Жирову за его полезные советы, Алексею Викторовичу Гаршеву за помощь в снятии рентгенофазного анализа, Юрия Михайловича Коренева за ценные советы в проведении синтеза, Олега Александровича Брылева за информационную поддержку в интернете.