

Отчёт по десятинедельному практикуму

Исследование свойств шпинели состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$
и бинарных систем на основе оксидов цинка и олова

Выполнили:

студенты 1 курса:

Козлов Д.А.

Москаленко Е.А.

Руководители:

Брылёв О.А.

Жиров А.И.

Григорьева А.В.

Гаршев А.В.

Москва, 2012 г.

Оглавление

Введение.....	3
Шпинели: общие сведения	3
Шпинель: строение и состав	4
Цели и задачи.....	5
Экспериментальная часть	5
Синтез прекурсоров.....	5
Синтез целевых продуктов.....	5
Образец $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$:	6
Образец $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (Ринманова зелень):	7
Образец $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$:	7
Обработка результатов	8
Рентгенофазовый анализ	8
Спектроскопия диффузного отражения.....	8
Образцы состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$	8
$\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ Ринманова зелень.....	11
Исследование бинарных систем состава $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$	13
Исследование шпинели состава Zn_2CrO_4	14
Выводы	15
Благодарности.....	16
Список литературы	16
Пожелания.....	16

Введение

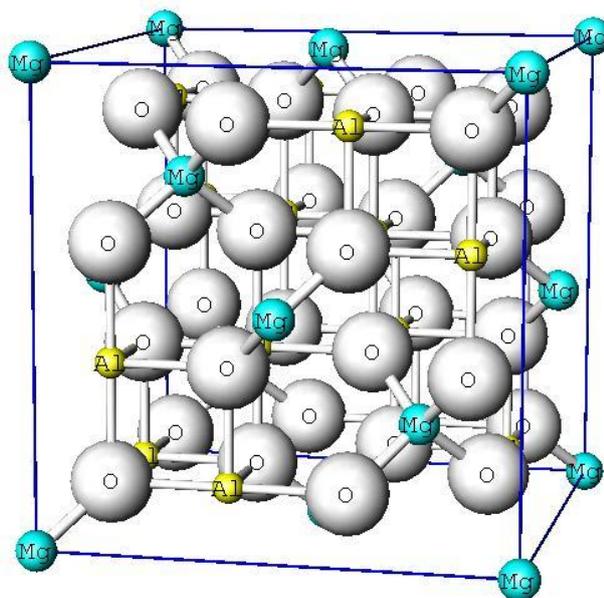
Шпинели: общие сведения

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). Шпинели на основе Zn (ганошпинель – зеленовато-синяя, темно-синяя) получают окраску не из-за Zn, а из-за других катионов. 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 розовой 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.).

Шпинель: строение и состав

И все-таки: Шпинели – 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 взаимная растворимость 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. 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 электропроводность. 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 хрома, выплавки железа и попутного извлечения ванадия. 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.

Цели и задачи

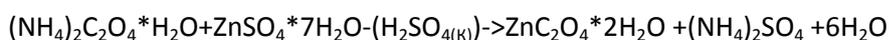
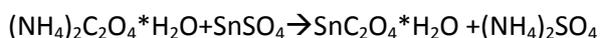
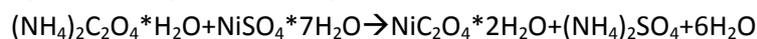
- Изучение основ работы в лаборатории и лабораторного оборудования
- Получение образцов шпинелей методом оксалатного соосаждения
- Исследование зависимости цвета и кристаллической структуры соединений от концентрации компонентов
- Приобретение навыков обработки данных, полученных различными методами исследования

Экспериментальная часть

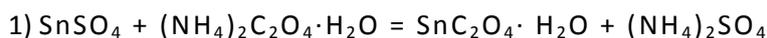
Синтез прекурсоров

Нами были синтезированы прекурсоры NiC_2O_4 , SnC_2O_4 , ZnC_2O_4 .

Уравнения проведенных реакций:



Для синтеза оксалатов мы готовили насыщенные растворы сульфатов олова и кобальта (насыщенный раствор сульфата цинка мы взяли в лаборатории). 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 раствору оксалату аммония. Для осаждения оксалатов растворы были охлаждены до комнатной температуры в водяной бане. Полученные препараты фильтровались на стеклянном фильтре и просушивались в фарфоровой чашке.



m: 5г 3.55г 5.625

v: 0.025 моль 0.025 моль 0.025 моль

При 90° C : 18 г SnSO_4 - 100 г H_2O

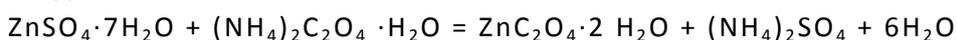
5г SnSO_4 - в x г H_2O

V воды = 27.75 мл

При 90° C: 27,9 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 100 г H_2O

3.55г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - в x г H_2O

V воды = 12.7 мл



m: 5г 3.76г 4.725 г

v: 0,025 моль 0,025 моль 0,025 моль

При 90° C: 64 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 г H_2O

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

V воды = 7.81 мл

При 90° C: 27, 9 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 100 г H_2O

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

V воды = 13.3 мл

Синтез целевых продуктов

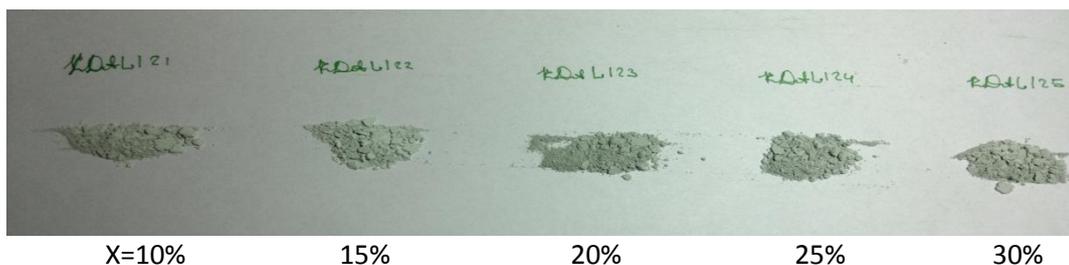
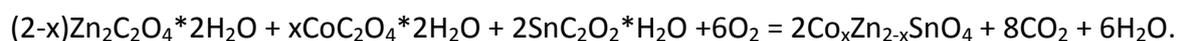
Нами использовался один метод синтеза шпинелей – метод оксалатного соосаждения.

Способ заключается в получении малорастворимых оксалатов, из которых путём прокаливания на газовой горелке удаляются кристаллогидратная вода, CO и CO_2 .

Смешиваем прекурсоры, в качестве которых в данном случае выступали оксалаты соответствующих металлов, в подсчитанных количествах, затем растворяем нашу смесь маленькими порциями в большом количестве кипящей воды, при этом постоянно помешивая. Образовавшийся осадок фильтруем, сушим и затем нагреваем на газовой горелке до прекращения выделения газа. При этом наблюдается изменение цвета образца. Далее проводим высокотемпературный обжиг при 900°С или 1200°С.

Образец $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$:

Уравнение реакции:

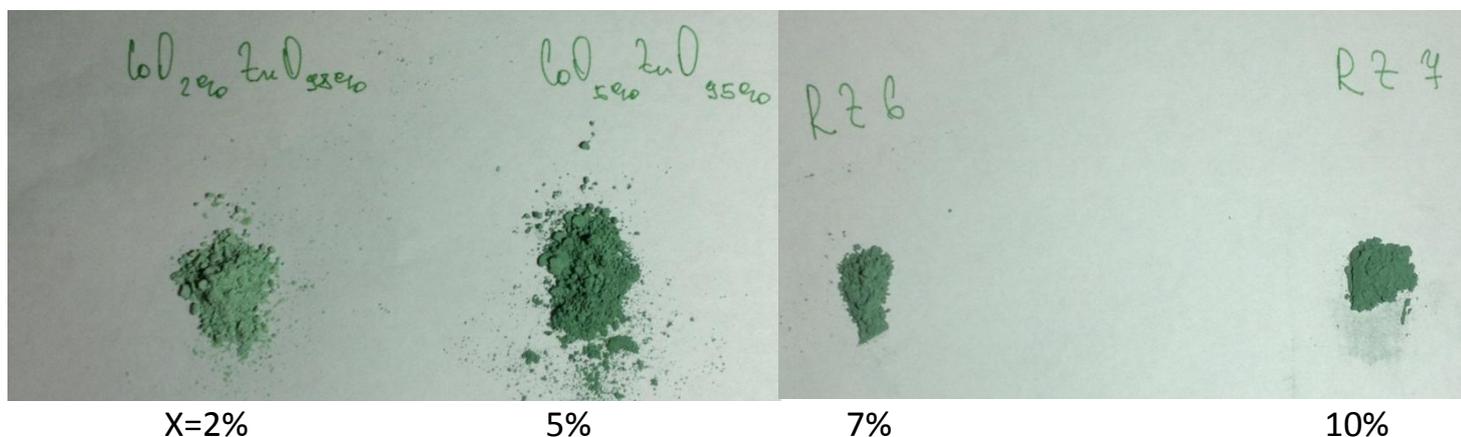


Образец	Масса(теоритическая)	Масса(практическая)	Выход %
$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{1,9}\text{SnO}_4$	0,4	0,32	81
$\text{Co}_{0,15}\text{Zn}_{1,85}\text{SnO}_4$	0,4	0,33	83
$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{1,8}\text{SnO}_4$	0,4	0,35	87
$\text{Co}_{0,25}\text{Zn}_{1,75}\text{SnO}_4$	0,4	0,26	65
$\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{1,7}\text{SnO}_4$	0,4	0,34	84

Низкий выход образца $\text{Co}_{0,25}\text{Zn}_{1,75}\text{SnO}_4$ связан с тем, что тигель треснул, и часть образца была потеряна.

Образец $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (Ринманова зелень):

Уравнение реакции:



Образец	Масса(теоретическая)	Масса(практическая)	Выход %
$\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$	0,4	0,35	87
$\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$	0,4	0,33	83
$\text{Zn}_{0,93}\text{Co}_{0,07}\text{O}$	0,4	0,36	91
$\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$	0,4	0,34	86

Образец $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x - (\text{SnO}_2)_{1-x}$:



Образец	Масса(теоритическая)	Масса(практическая)	Выход %
$(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0,15} - (\text{SnO}_2)_{0,85}$	0,4	0,33	82
$(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0,2} - (\text{SnO}_2)_{0,8}$	0,4	0,34	85
$(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0,25} - (\text{SnO}_2)_{0,75}$	0,4	0,33	83
$(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0,3} - (\text{SnO}_2)_{0,7}$	0,4	0,32	81
$(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0,35} - (\text{SnO}_2)_{0,65}$	0,4	0,36	89

Обработка результатов

Рентгенофазовый анализ

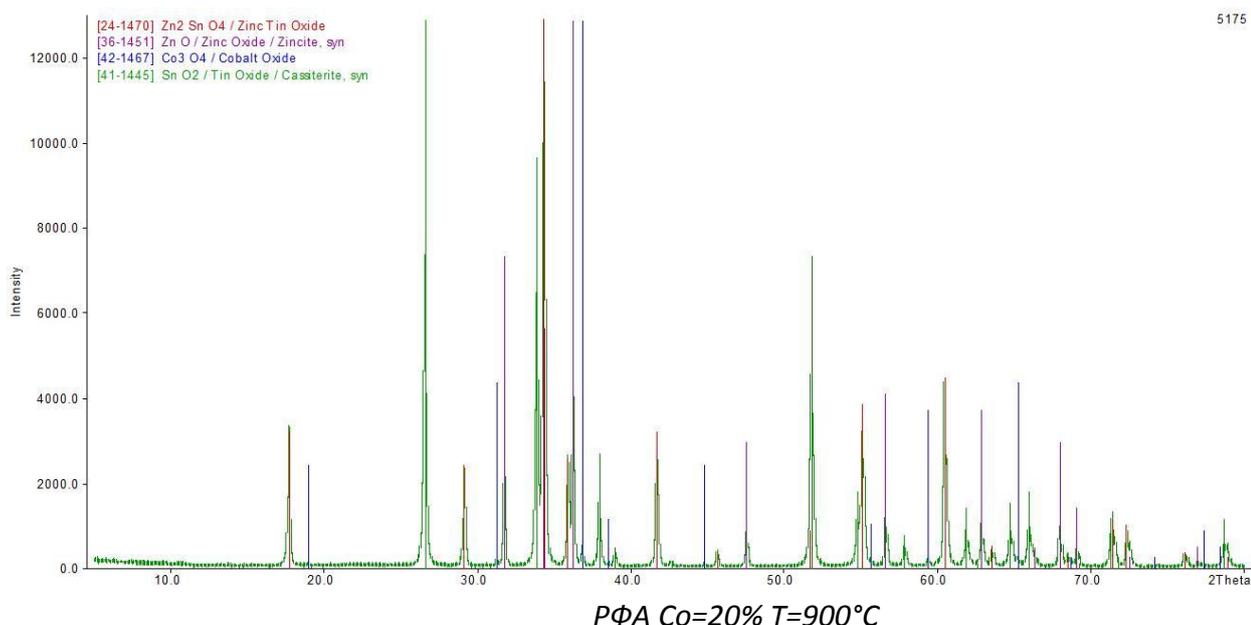
Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга – Брентано) с использованием $\text{Cu K}\alpha_1$ и $\text{K}\alpha_2$ излучения, $\text{K}\beta$ удалялась при помощи графитового монохроматора. Съемка проводилась в кварцевых и кремниевых кюветах. Управление работой прибора осуществлялось с использованием ЭВМ с пакетом программного обеспечения производства компании Rigaku. Съемка дифрактограмм для осуществления фазового анализа при комнатной температуре производилась в кюветах из кварца и ориентированного кремния с использованием стандартного держателя образца. Интервал съемки составлял от 10° до 80° по шкале 2θ . Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS по средствам программного обеспечения компании STOE WinXPoW. Обработка дифрактограмм производилась в программе JANA2006.

Спектроскопия диффузного отражения

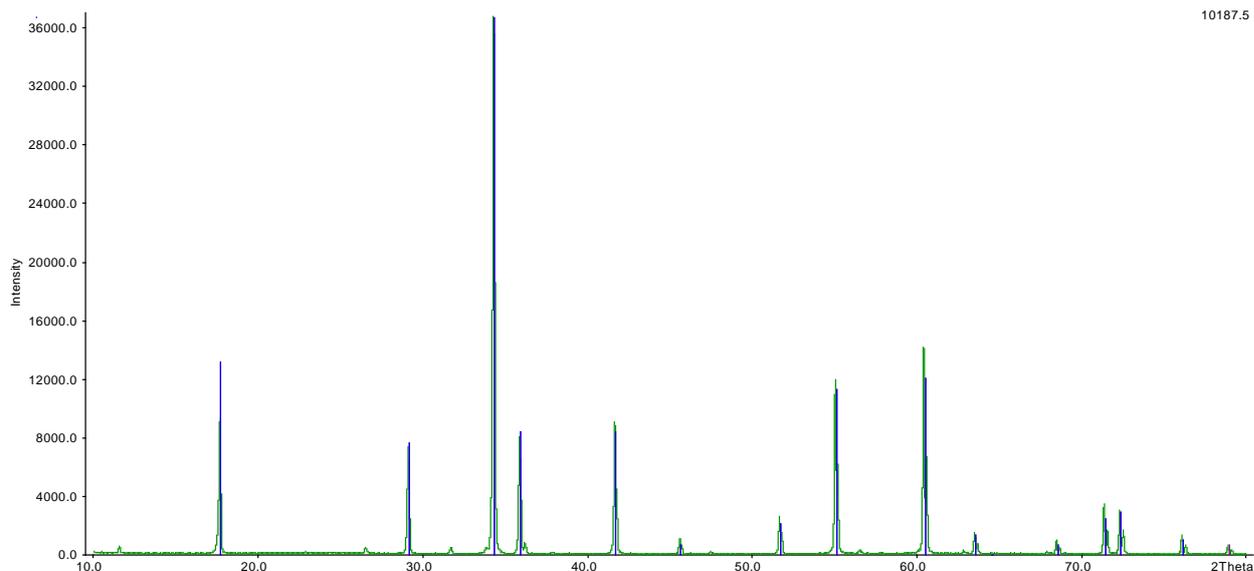
Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda 950 (Perkin Elmer, США) в режиме диффузного отражения в интервале длин волн от 200 нм до 1000 нм с шагом в 1 нм.

Образцы состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$

Нами были синтезированы образцы с процентным содержанием кобальта в структуре: $X=[10\%..30\%]$. Рентгенофазовый анализ образцов, отожженных при 900°C показал наличие нескольких фаз. При наличии примесных фаз мы не можем сделать вывод о химическом составе шпинелей, так как реакция образования твердого раствора протекла не полностью.

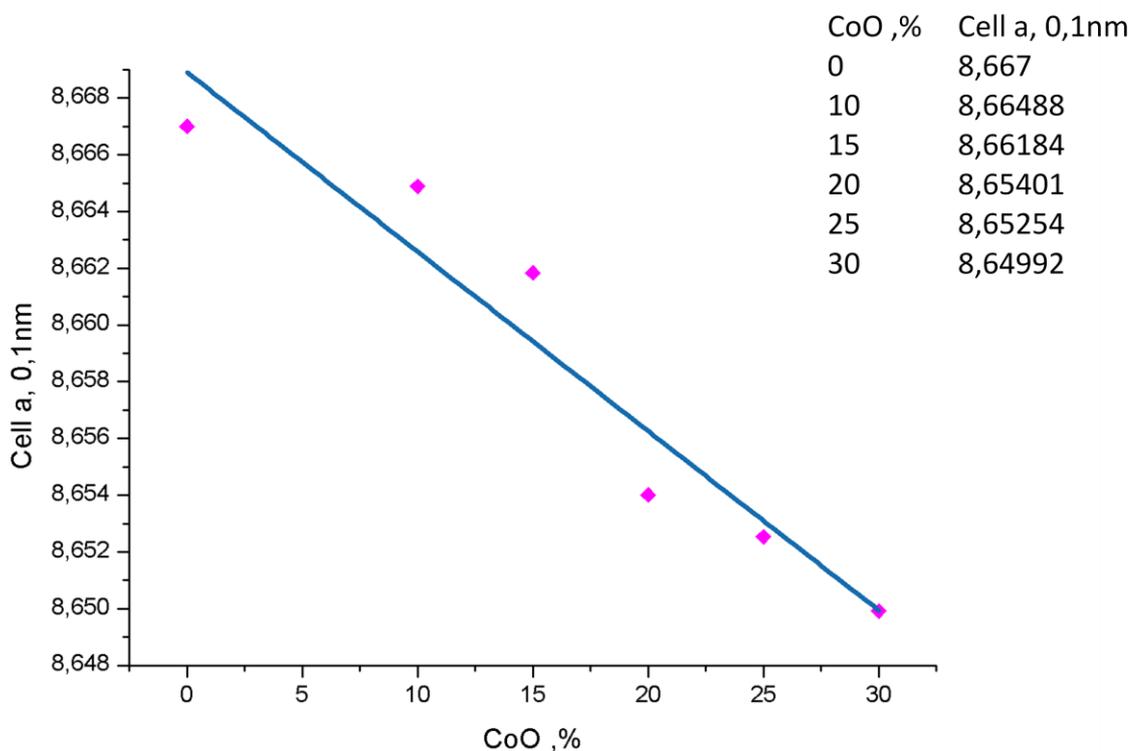


Рентгенофазовый анализ образцов, отожженных при 1200°C показал наличие единственной фазы структуры шпинели с пространственной группой Fd3m.



PFA Co=20% T=900°C

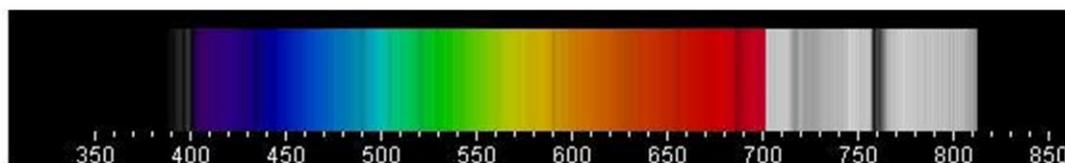
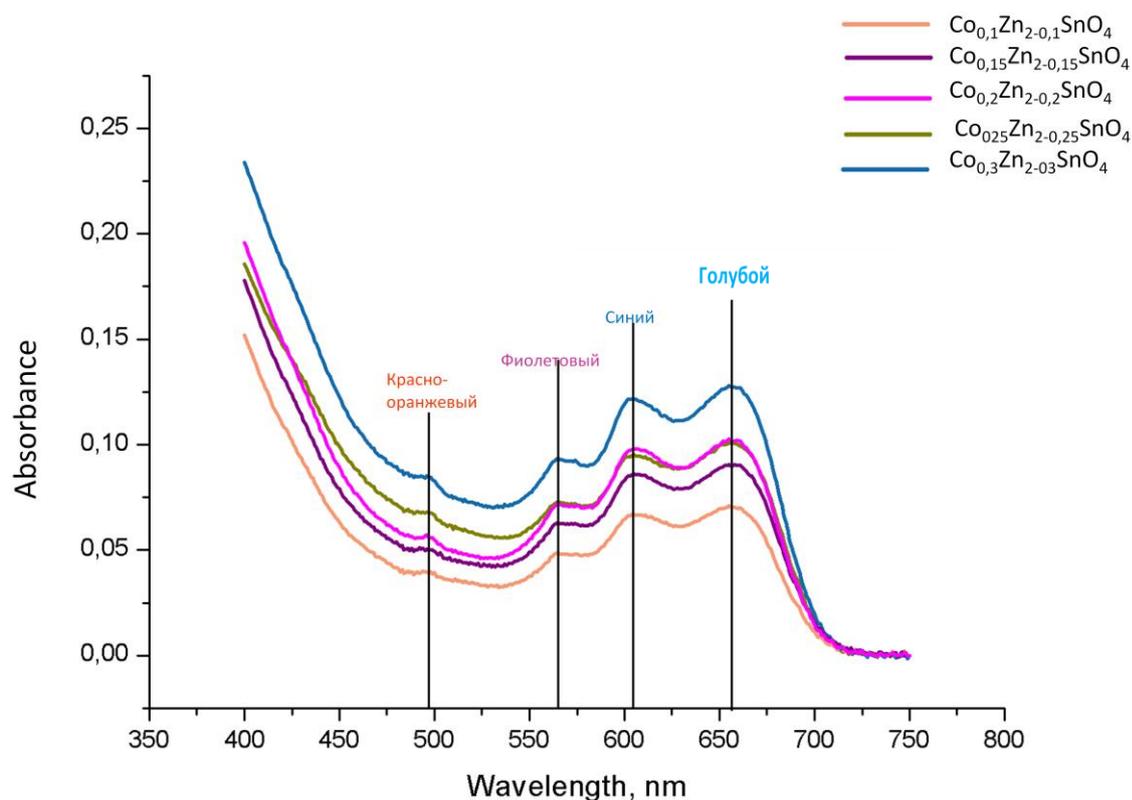
Произведя обработку дифрактограмм в программе JANA2006, мы можем определить параметр ячейки, который зависит от количества замещенных катионов. Так как мы замещали катионы Zn^{2+} катионами Co^{2+} , то параметр решетки должен уменьшаться, что и наблюдается на приведенном графике при увеличении концентрации Co^{2+} , пики на дифрактограмме сдвигаются в область больших углов согласно закону Брегга-Вульфа. По таблице ионных радиусов Шеннона радиус Zn^{2+} больше, чем Co^{2+} .



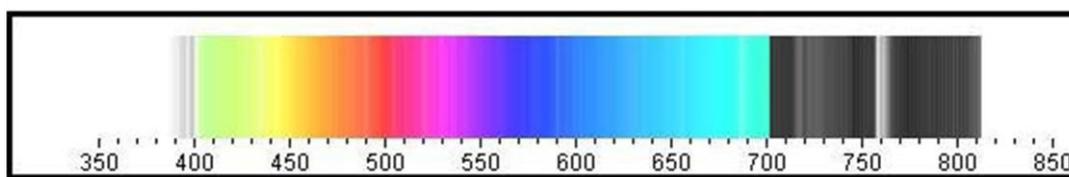
Закон Vegarda для цинк-оловянной шпинели с кобальтом-заместителем

Согласно закону Вегарда зависимость параметра кристаллической решетки, от концентрации замещающих ионов линейно. Построив график зависимости параметра ячейки от концентрации Co^{2+} , убеждаемся, что закон Вегарда выполняется.

Также с образцов были сняты спектры диффузного отражения(СДО) в видимой области.



Спектр поглощения



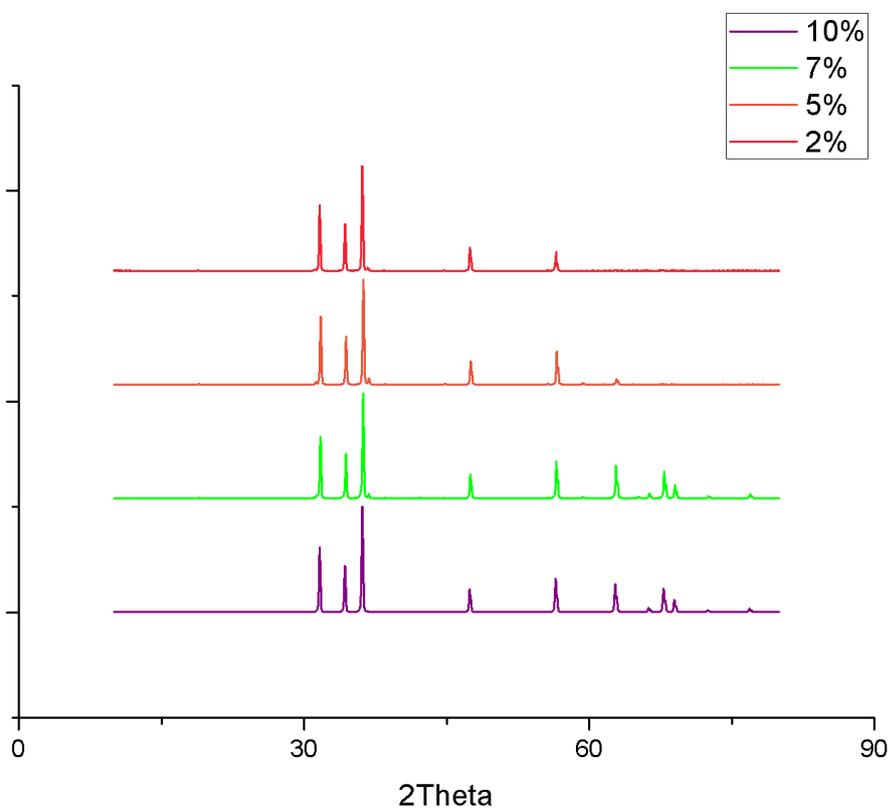
Спектр отражения

Рис.4 СДО цинк-оловянной шпинели

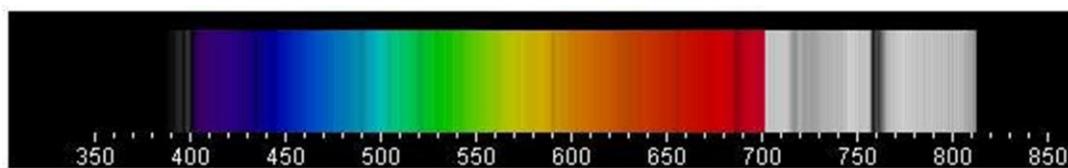
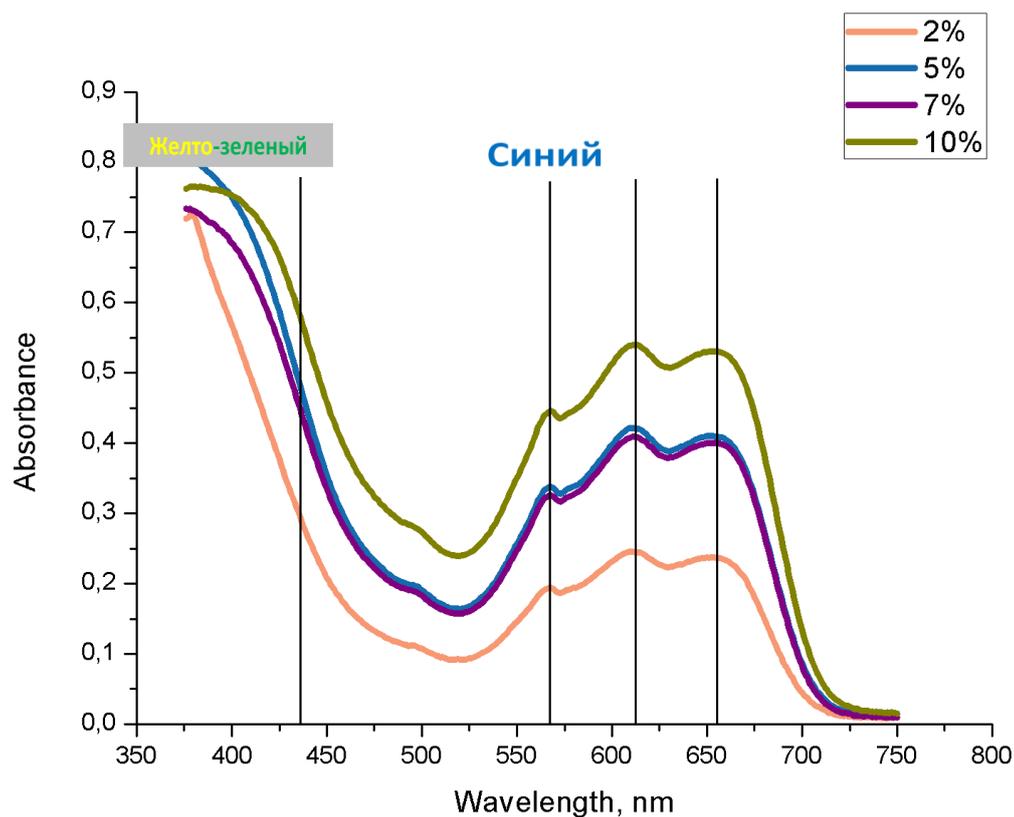
Видно, что в основном образец поглощает свет в красной области видимого спектра, именно поэтому он и имеет сине-зеленую окраску. Край поглощения находится в ультрафиолетовой области спектра начиная с 400-380 нм.

$\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ Ринманова зелень.

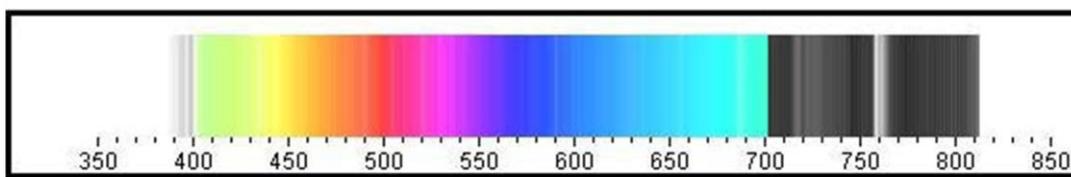
Рентгенофазовый анализ образцов Ринмановой зелени разных составов показала, что предельная растворимость оксида кобальта в оксиде цинка не превышает 7%, что объясняют пики примесной фазы на дифрактограмме.



РФА Ринмановой зелени.



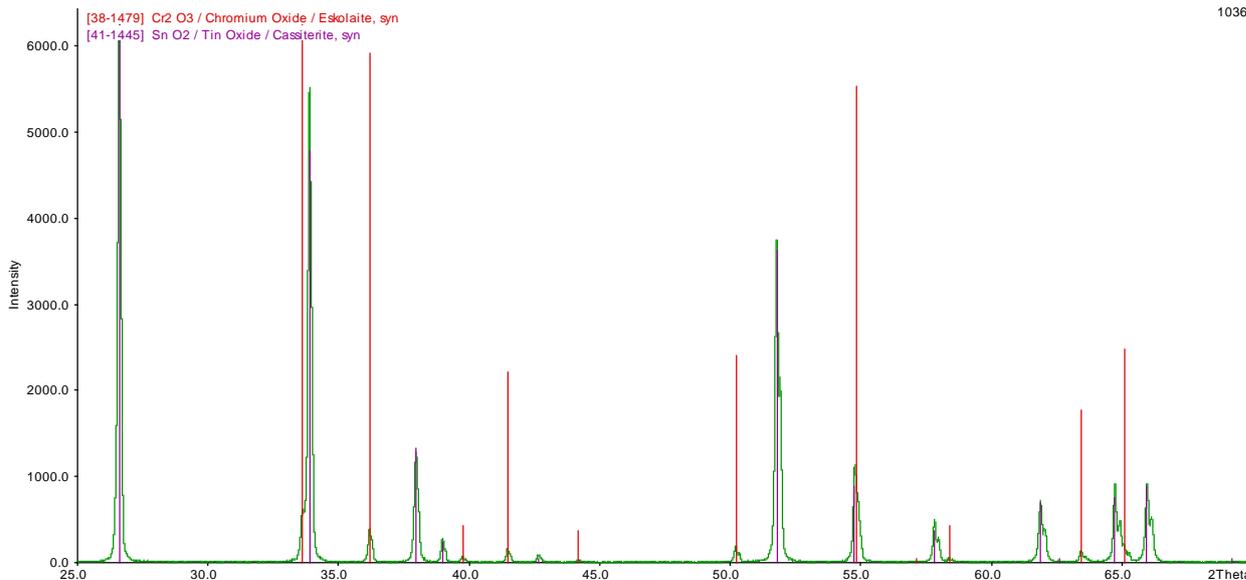
Спектр поглощения



Спектр отражения

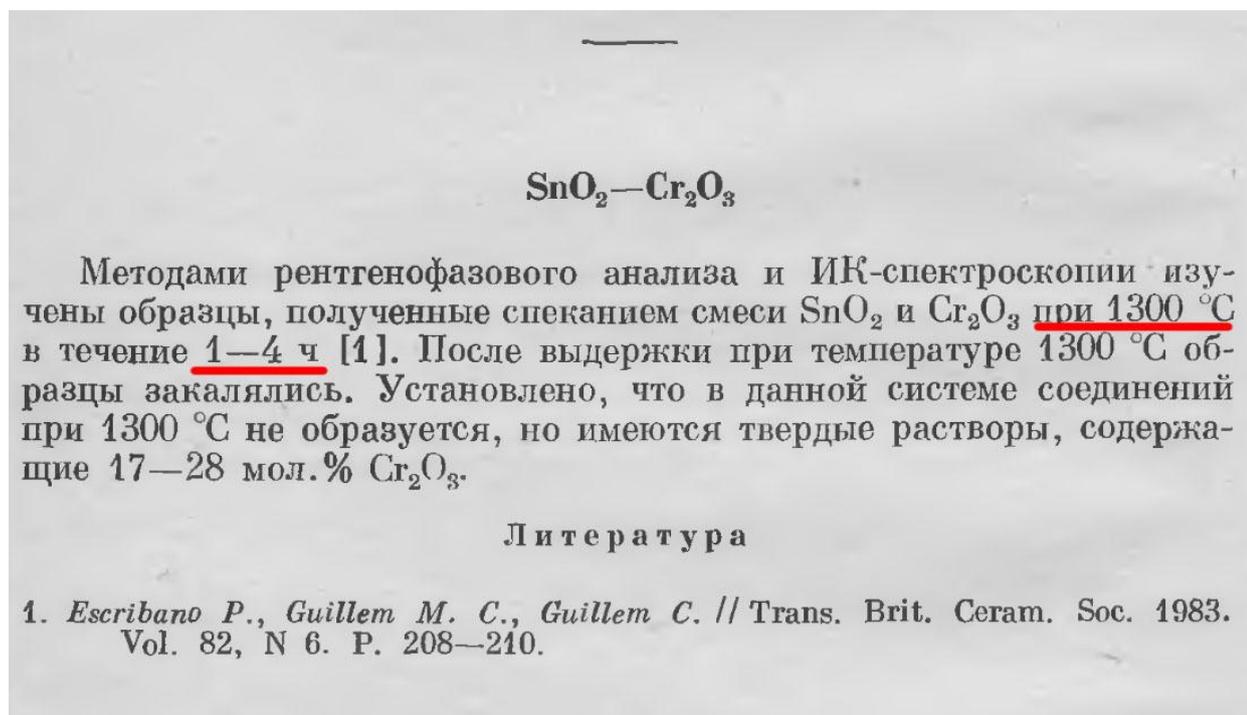
СДО Ринмановой зелени

По результатам спектроскопии диффузного отражения видно, что в области красного света присутствует широкий пик поглощения, соответствующий катионам кобальта, и край оптического поглощения смещен в область видимого света с 370 нм до 470 нм. Это значит, что в отраженном свете основные пики будут приходиться на синий и желто-зеленый цвета, поэтому образец Ринмановой зелени и кажется нам зеленым.



РФА $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x-(\text{SnO}_2)_{1-x}$, $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x=20\%$ $T=1200^\circ\text{C}$

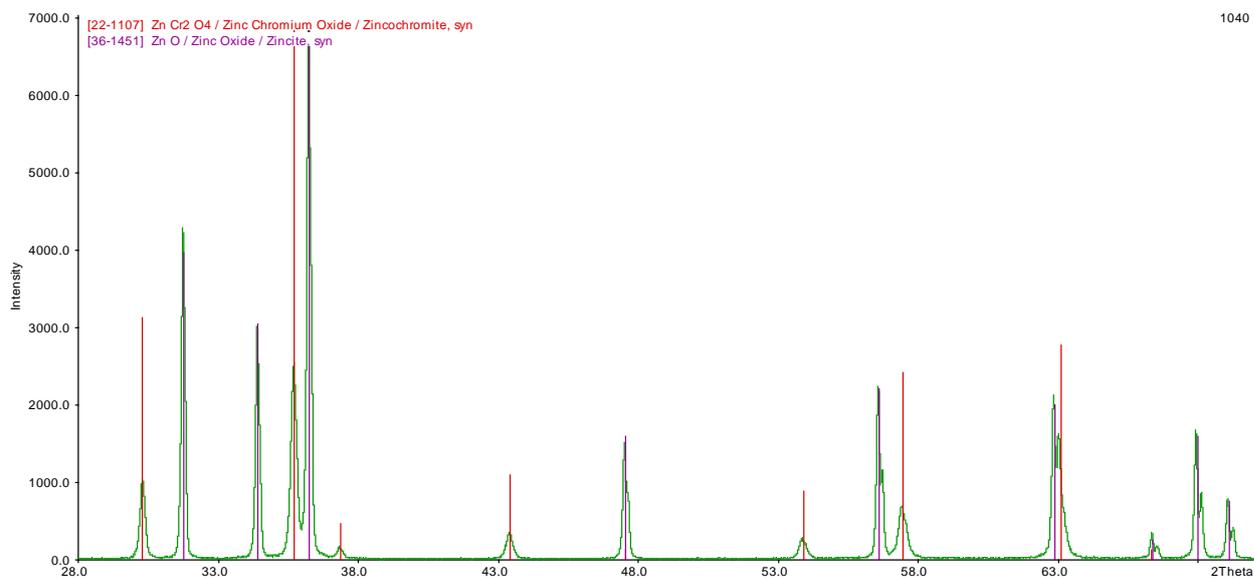
Рентгенофазовый анализ образцов показал наличие двух фаз со стандартным параметром кристаллической решетки, откуда можно сделать вывод, что температурной обработки при 1200°C не достаточно для образования твердого раствора данного состава.



Литературная справка

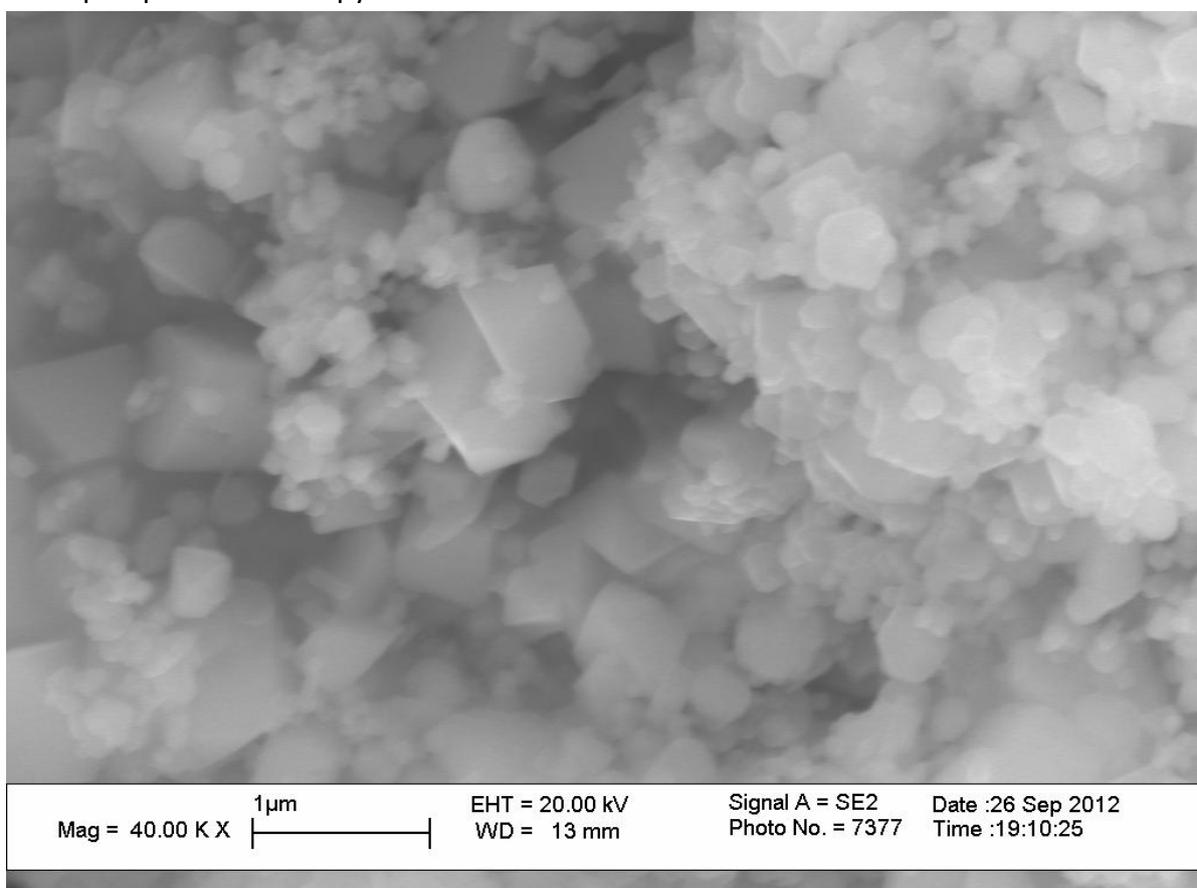
Получению данного соединения в литературе приписывают температурный интервал выше того, при котором возможно спекание в рамках 10-недельного практикума, либо кривизна наших рук несопоставима с данной методикой получения. Твердые растворы при данной температуре также не образовывались.

Исследование шпинели состава Zn_2CrO_4



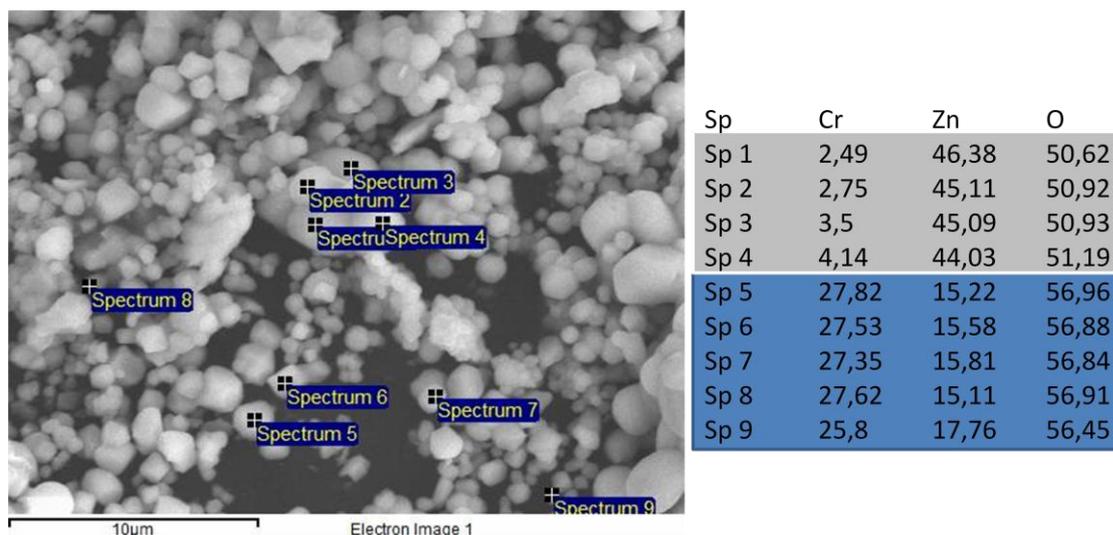
РФА шпинели Zn_2CrO_4 $T=900^\circ C$

Рентгенофазовый анализ показал, что при обжиге при $900^\circ C$ формировалась новая фаза Zn_2CrO_4 структуры шпинели с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Так как имеется погрешность по соотношению масс прекурсоров, то так же на дифрактограмме можно заметить пики примесной фазы ZnO с пространственной группой $P63m$.



Электронная микроскопия шпинели Zn_2CrO_4

На снимке, сделанном сканирующим электронным микроскопом Leo Supra 50 VP, видно, что размер частиц варьируется от 100 до 500 нм.



Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия шпинели Zn_2CrO_4

С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, выполненной на энергодисперсионном рентгеновском анализаторе Energy+, установленном на электронном микроскопе Leo Supra 50VP, был определен приблизительный элементный состав кристаллитов. Данные приведенные в таблице распределения элементов показывают, что в полученном образце присутствуют как кристаллиты Zn_2CrO_4 , так и кристаллиты ZnO , что видно из соотношения элементов в составе вещества.

Выводы

- В ходе данной работы были получены системы составов $Co_xZn_{2-x}SnO_4$, $Co_xZn_{1-x}O$, $Cr_2O_3-SnO_2$, Zn_2CrO_4 .
- Для каждого образца был выполнен рентгенофазовый анализ и исследование структуры кристаллической решетки.
- Показано выполнение закона Вегарда и формирование твердого раствора для различных систем.
- Для некоторых сняты спектры диффузного отражения и определены положения пиков поглощения.

Благодарности

Выражаем благодарность за помощь
и поддержку нашим преподавателям:

Брылёву О.А.

Жирову А.И.

Григорьевой А.В.

Гаршеву А.В.

Филипповой Т.В.

Лебедеву В.А.

Список литературы

Справочник химика т.3

А.Вест «Химия твёрдого тела»

Р.В.Шпаченко, М.Г.Розова «Рентгенофазовый анализ»

Химия элементов. В 2-х т. Т.1. _Гринвуд Н.Н

Справочник. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Ф. Я. Галахов. Выпуск 5. т 1-5

Отчеты прошлых лет

Неорганическая химия. Том 3 под ред. Третьякова Ю.Д.

Дж. Хьюи «Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность»

Пожелания

Попробовать добиться следующих результатов:

- Обнаружить границу выполнения закона Вегарда
- Исследовать хром-цинковую шпинель
- Провести замещение никелем
- Использовать другие методы получения целевых продуктов
- Сдать отчет вовремя.