



Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

**Синтез и исследование цинк-оловянной шпинели
(Zn_2SnO_4) с частичным замещением Zn и Sn на Co, Cr,
синтез и исследование бинарной системы $SnO_2-Cr_2O_3$.**

(Отчёт по десятидневному практикуму)

Выполнили:

студенты I курса

Калинин И. А.

Стребков Д. А.

Руководители:

Брылев О.А.

Григорьева А.В.

Жиров А.И.

Зыкин М.А.

Москва, 2017

Оглавление

Введение.....	3
Цели и задачи.....	3
Литературный обзор	4
Структура шпинели.....	4
Рентгенофазовый анализ	5
Закон Вегарда	6
Экспериментальная часть.....	7
Синтез прекурсоров	7
Оксалаты цинка, олова и кобальта.....	7
Синтез шпинелей.....	8
$Zn_{2-x}Co_xSnO_4$	8
$Zn_2Sn_{1-x}Cr_xO_4$	8
Синтез бинарной системы $SnO_2 - Cr_2O_3$	9
Обсуждение результатов	10
Фазы.....	10
Параметр элементарной ячейки.....	11
Цвет.....	14
Бинарная система	14
Цвет.....	15
Выводы и результаты.....	16
Список литературы	17
Благодарности.....	17

Введение

Десятидневный практикум является имитацией научной работы и служит основой для дальнейшей успешной работы в лаборатории. В рамках него студенту не только предстоит выполнять синтезы, но также и самостоятельно планировать дальнейшие действия, анализировать полученные результаты различными доступными методами (изменение физических свойств, рентгенофазовый анализ (далее РФА)) и делать выводы исходя из полученных данных. Предметом изучения десятидневного практикума являются твёрдые растворы сложных оксидов.

Темой для работы были взяты синтезыцинк-оловянной шпинели(Zn_2SnO_4) с частичным замещением Zn и Sn наCo, Cr и бинарной системы $SnO_2-Cr_2O_3$. Поскольку выводы делаются на основе проведённых измерений, то, чтобы мы могли говорить о корректности полученных результатов, их необходимо подтвердить статистикой, выявить закономерности, тенденции. В связи с этим, необходимо синтезировать несколько образцов из одних и тех же прекурсоров, меняя лишь стехиометрию.

Цели и задачи

- Цели:
 1. Изучить основы работы в лаборатории и лабораторного оборудования;
 2. Получить навыки неорганического синтеза кристаллических структур и анализа полученных веществ методом РФА.
- Задачи:
 1. Синтезировать шпинели состава $Zn_{2-x}Co_xSnO_4$ и $Zn_2Sn_{1-x}Cr_xO_4$;
 2. Определить зависимость изменения окраски от концентрации иона-заместителя в структуре исходной шпинели;
 3. Исследовать истинность полученных шпинелей методом рентгенофазового анализа путем сравнения с литературными данными, исследовать зависимости параметров решетки от концентрации выбранного элемента;
 4. Исследовать существование твердых растворов в бинарной системе $SnO_2-Cr_2O_3$;
 5. Представить работу в форме отчета.

Литературный обзор

Структура шпинели

Шпинели – смешанные оксиды с общей формулой AB_2O_4 , где А – катион двухвалентного металла (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}), В – катион трёхвалентного металла (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+}). Шпинели - системы твердых растворов с широким изоморфизмом катионов А и В; в пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, между членами различных рядов ограниченная.

Строение шпинели можно представить, как кубическую плотнейшую упаковку ионов кислорода O^{2-} , в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которой размещены катионы двухвалентного и трёхвалентного металлов. Состав элементарной ячейки шпинели описывается формулой $A_8B_{16}O_{32}$. На 32 иона кислорода при КПУ приходится 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических пустот, но в пространственной группе шпинели существуют эквивалентные позиции только для 8 атомов с тетраэдрической и 16 атомов с октаэдрической координацией. По характеру распределения катионов в тетраэдрических позициях выделяют шпинели: нормальные (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров — катионами M^{3+}); обращенные (8 тетраэдров занято M^{2+} , 16 октаэдров - $8A^{2+}$ и $8M^{4+}$, причем катионы A^{2+} и M^{4+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно); смешанные.

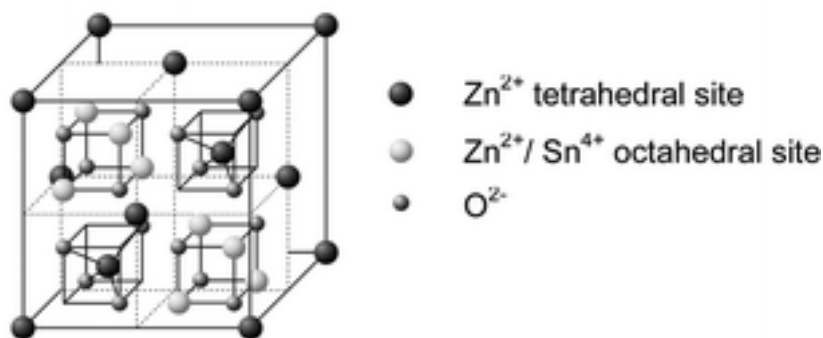


Рис. 1 Строение шпинели Zn_2SnO_4

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 феррошпинели и хромошпинели - важные руды для получения хрома, выплавки железа и попутного извлечения ванадия; благородная шпинель - драгоценный камень (россыпи в Мьянме и Шри-ланке). Некоторые разновидности шпинелей применяют в качестве

катализаторов химико-технологических процессов (например, в синтезе окиси этилена), в производствах керамики, огнеупоров, термостойких красок.

Шпинели имеют высокую температуру плавления (2130 °С для $MgAl_2O_4$) и нерастворимы в воде, кислотах и щелочах. Метод получения состоит в спекании оксидов АО и V_2O_3 при температурах, близких к их температурам плавления 2100 – 2800 °С. Трудность состоит в том, что такие температуры недостижимы в лаборатории. Чтобы понизить температуру спекания, применяют специальные методы гомогенизации компонентов шпинели – например, оксалатный метод. Образующиеся при прокаливании 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.

Рентгенофазовый анализ

Основной задачей РФА является идентификация фаз в смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Когерентно рассеянные рентгеновские лучи интерферируют между собой, при этом дифракционной решеткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решетка, поскольку межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения.

По закону Вульфа-Брэгга, максимумы дифракционной картины будут наблюдаться на определенных углах рассеяния в зависимости от межплоскостных расстояний:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Где λ - длина волны облучения, n – порядок дифракционного максимума, d – межплоскостное расстояние, θ - угол рассеяния.

Из дифракционной картины (зависимости интенсивности сигнала от угла отражения) можно найти межплоскостные расстояния, и на их основе определить структуру вещества. Межплоскостные расстояния в кристалле связаны с параметрами элементарной ячейки. Так, для кристалла кубической сингонии, межплоскостные расстояния для плоскости, заданной индексами Миллера hkl , межплоскостное расстояние связано с параметром решетки, a по формуле:

$$d^{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Форма пиков, в частности их ширина на полувысоте связана с размерами кристаллитов согласно уравнению Шеррера:

$$\beta = \frac{K\lambda}{l \cos\theta}$$

Где l - средний размер кристаллов, K – безразмерный коэффициент формы частиц, β - ширина рефлекса на полувысоте (полная ширина на уровне половинной амплитуды).

Из этого уравнения, справедливого для кристаллитов не больше 0,1 — 0,2 мкм в диаметре, можно сделать вывод, что для малого размера кристаллитов будут наблюдаться уширенные пики.

Закон Вегарда

Закон Вегарда - эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между параметрами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов. Для параметра решетки, a кристалла кубической сингонии (к примеру, шпинели вида $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$) закон принимает вид:

$$a_{\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4} = x \cdot a_{\text{CoSn}_2\text{O}_4} + (1 - x) \cdot a_{\text{ZnSn}_2\text{O}_4}$$

Где x - содержание кобальта, $a_{\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4}$ – параметр ячейки твердого раствора (сплава), $a_{\text{CoSn}_2\text{O}_4}$ и $a_{\text{ZnSn}_2\text{O}_4}$ - параметры ячейки веществ с крайним положением замещения.

Закон Вегарда справедлив в предположении сходных кристаллических структур для обоих компонентов твердого раствора (сплава). Таким образом, параметры кристаллической решётки твёрдого раствора материалов с одинаковой структурой решётки, могут быть найдены путём линейной интерполяции между параметрами решётки исходных соединений.

Экспериментальная часть

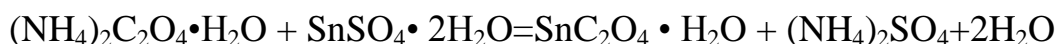
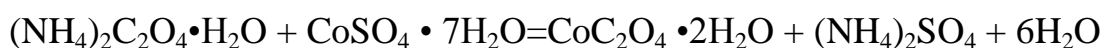
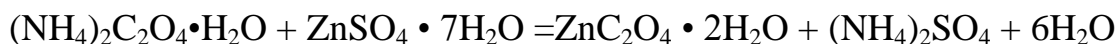
Синтез прекурсоров

Оксалаты цинка, олова и кобальта

Для получения шпинелей нами предварительно были синтезированы оксалаты Zn, Sn, Co. Оксалатный метод показался нам достаточно удобным, потому что эти соли разлагаются без твердых остатков, а полученные посредством их разложения оксиды являются более реакционноспособными.

Оловянные шпинели было решено спекать при температуре 1200 °С, т.к. из литературных данных известно, что граница существования твердых растворов находится выше 1100 °С.

Для получения оксалата олова (II) мы приготовили сульфат олова, отфильтровали его на бумажном фильтре, чтобы очистить его от примесей сульфата олова(IV), фильтрат нагрели его до 90 °С (т.к. его растворимость сильно изменяется с температурой), подкислили раствор серной кислотой после чего прилили соль переходного металла к раствору оксалата аммония. Выпавший белый осадок отделили на фильтре Шотта, получив кристаллы, похожие на кокосовую стружку. Высушили в сушильном шкафу. По изменению массы в процессе прокаливания на газовой горелке нами было определено, что полученное вещество совпадает с формулой $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Оксалат цинка и кобальта получали аналогичным методом:



	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
m(г)	40,9	82,6	46,8
	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
m(г)	17,2	33,1	12,85
	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
m(г)	55	95,7	37,48

Также нами был взят готовый дихромат аммония ($m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 11 \text{ г}$).

Синтез шпинелей

Были приготовлены навески оксалатов из расчёта на синтез 0.003 моль соединений:

Незамещенной шпинели Zn_2SnO_4

$Zn_{2-x}Co_xSnO_4$, где $x=0.02, 0.06, 0.1, 0.4, 0.6$ (степень замещения до 30%)

$Zn_2Sn_{1-x}Cr_xO_4$, где $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ (степень замещения до 30%)

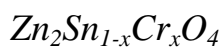


Смесь оксалатов олова, цинка и кобальта перетиралась в ступке, а после прокаливалась в алундовом тигле на газовой горелке до полного удаления кристаллизационной воды и газов CO , CO_2 , (эти процессы сопровождались изменением цвета смеси и выделением газов):

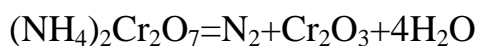
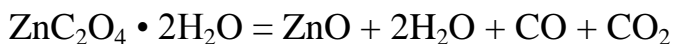


Степень замещения	$m(ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O)$	$m(CoC_2O_4 \cdot 2H_2O)$	$m(SnC_2O_4 \cdot H_2O)$
0	1,134	0	0,675
0,02	1,122	0,011	0,675
0,06	1,100	0,033	0,675
0,1	1,077	0,055	0,675
0,2	1,021	0,110	0,675
0,4	0,907	0,220	0,675
0,6	0,794	0,330	0,675

После чего полученные смеси отжигались при $900^\circ C$, перетирались и снова отжигались при $1200^\circ C$.



Смесь оксалатов олова и цинка перетиралась в ступке, к ней добавлялся тщательно перетертый дихромат аммония, а после вся смесь прокаливалась в алундовом тигле на газовой горелке до полного удаления кристаллизационной воды и газов CO , CO_2 и N_2 (эти процессы сопровождались изменением цвета смеси и выделением газов):

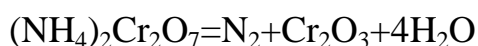


Степень замещения	m(ZnC ₂ O ₄ * 2H ₂ O)	m(SnC ₂ O ₄ * H ₂ O)	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇
0,01	1,134	0,668	0,004
0,03	1,134	0,655	0,011
0,05	1,134	0,641	0,019
0,1	1,134	0,608	0,038
0,2	1,134	0,540	0,076
0,3	1,134	0,473	0,113

После чего полученные смеси отжигались при 900°C, перетирались и снова отжигались при 1200 °С.

Синтез бинарной системы SnO₂ - Cr₂O₃

Смесь оксалата олова и тщательно перетертого дихромата аммония перетиралась в ступке, после чего аккуратно прокаливалась в алундовом тигле сравнительно большого объема на газовой горелке до полного удаления кристаллизационной воды и газов CO, CO₂ и N₂ (эти процессы сопровождались изменением цвета и объема смеси, выделением газов):



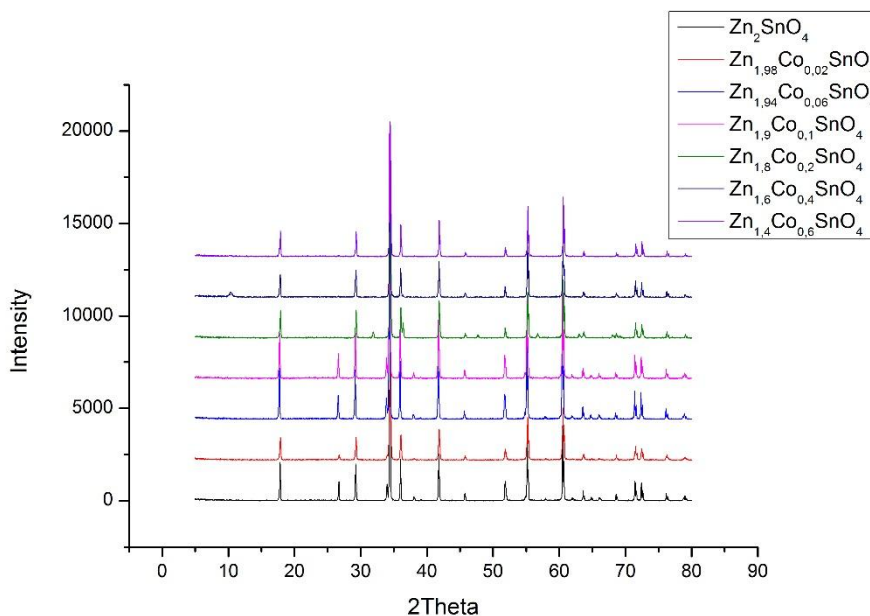
% Cr ₂ O ₃	m(SnC ₂ O ₄ * H ₂ O)	m((NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇)
6	1,269	0,049
10	1,215	0,082
17	1,121	0,139
24	1,026	0,196
28	0,972	0,228
37	0,851	0,302
50	0,675	0,408
65	0,473	0,530
80	0,270	0,653
90	0,135	0,734
95	0,068	0,775

После чего полученные смеси отжигались при 900°C, перетирались и снова отжигались при 1200 °С.

Обсуждение результатов

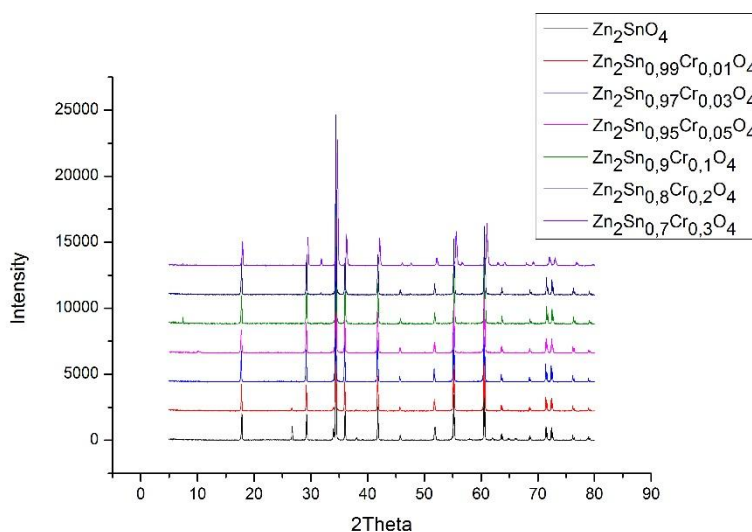
Фазы

После обжигов в печи образцы были проанализированы с помощью РФА. Полученные результаты были обработаны в WinXPOW. Образцы были исследованы на однофазность, рассчитаны параметры элементарных ячеек.



При $x=0$; 0,02; 0,06; 0,1 и $x=0,2$ помимо основной фазы в образце была найдена примесная фаза SnO₂ и ZnO соответственно, что говорит о нестехиометрии прекурсоров между собой в процессе синтеза (в случае с SnO₂), либо это связано с недостаточно интенсивным перетиранием, которое не позволило хорошо гомогенизировать состав.

В серии образцов с замещением хромом также оказались примесные фазы, но их количество заметно уменьшилось.



Примесная фаза ZnO была обнаружена в составе $Zn_2Sn_{0,7}Cr_{0,3}O_4$, что мы связываем с ограниченной растворимостью, SnO_2 присутствует в образце $Zn_2Sn_{0,99}Cr_{0,01}O_4$, что, аналогично с 1-ой серией образцов, мы связываем либо с недостаточно интенсивным перетиранием, либо с нестехиометрией прекурсоров во время синтеза.

Параметр элементарной ячейки

Так как шпинель имеет кубическую структуру, то параметр ячейки только 1 - а. На рисунке изображена зависимость параметра от степени замещения. Видно, что выполняется закон Vegard, так как в случае с замещением кобальтом параметр увеличивается (т.к. кобальт помимо тетраэдрических позиций встраивается также и в октаэдрические позиции, в которых имеет больший ионный радиус в сравнении тетраэдрическими), в случае же с замещением хромом, наоборот, параметр уменьшается (т.к. радиус иона хрома меньше радиуса иона олова).

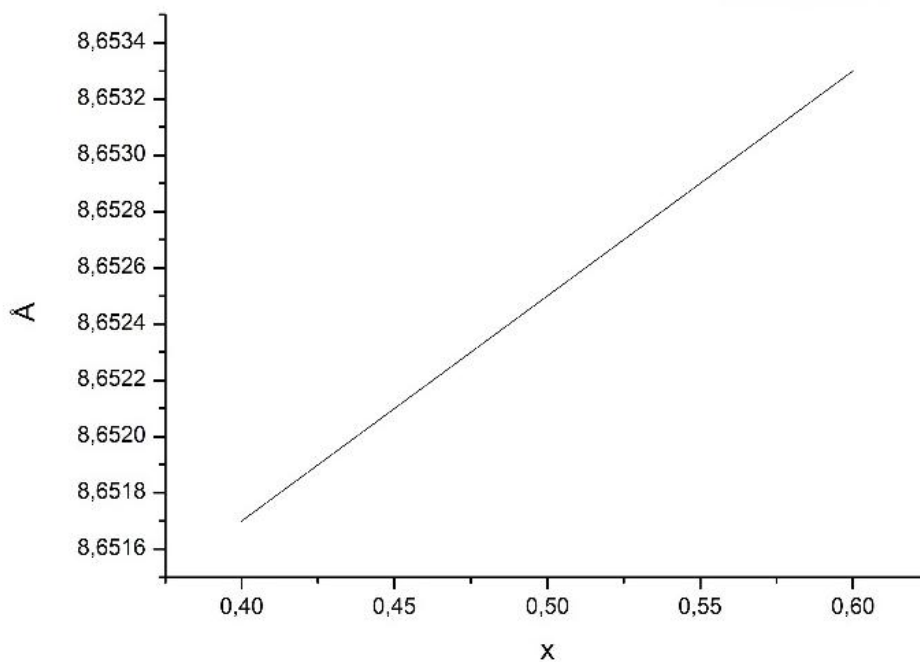


График зависимости параметра ячейки от степени замещения в системе образцов ($Zn_{2-x}Co_xSnO_4$)

В серии образцов с замещением хромом явно наблюдается смещение пиков в сторону больших углов, что еще раз дает нам убедиться в том, что ионы Cr^{3+} внедрились в структуру шпинели.

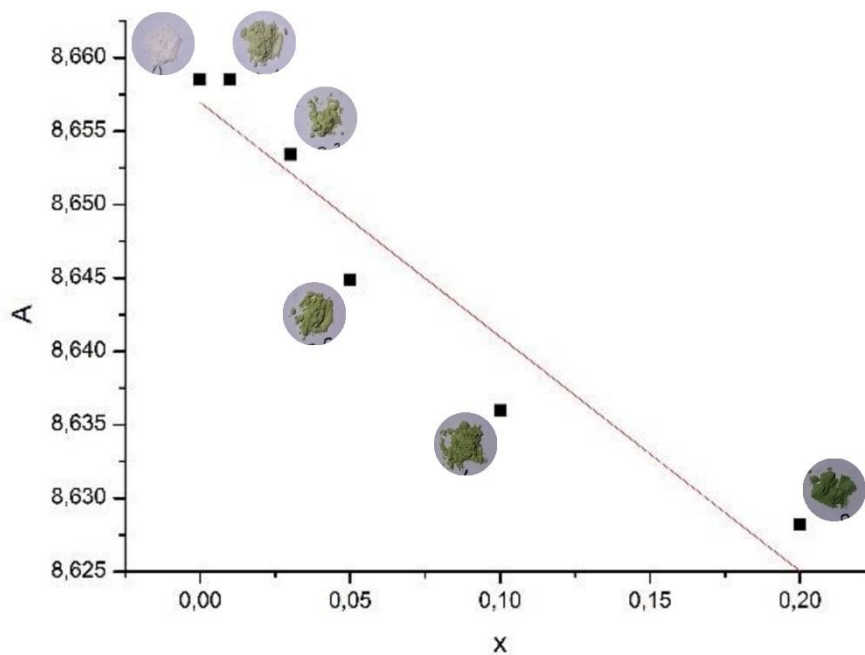
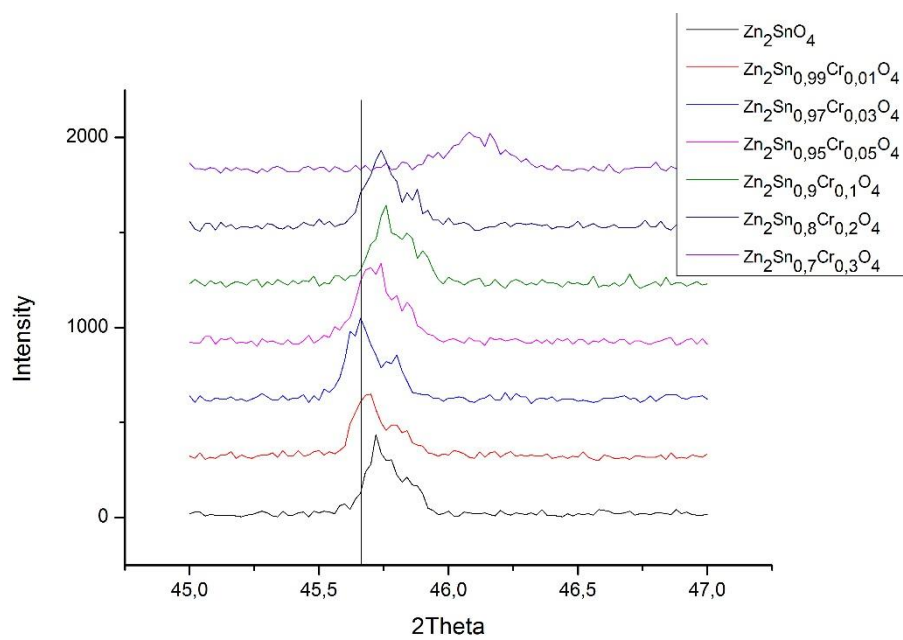


График зависимости параметра ячейки и цвета от степени замещения в системе образцов ($Zn_2Sn_{1-x}Cr_xO_4$)

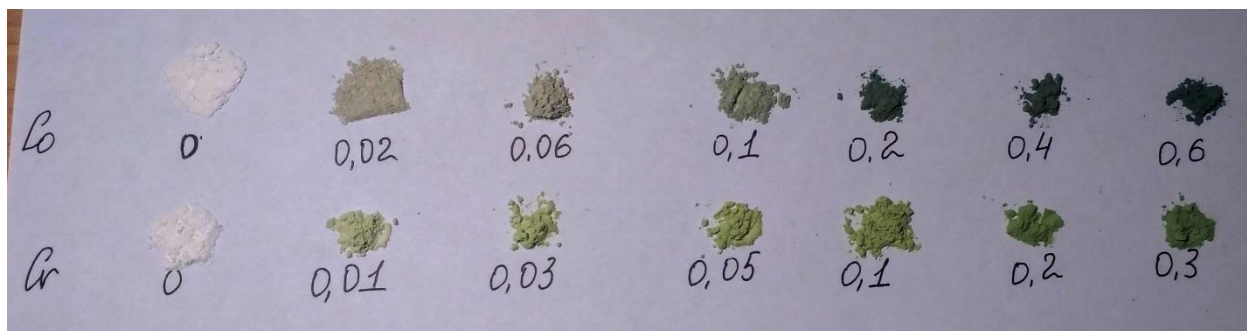
Степень замещения, x	Параметр ячейки a
0	8,6585
0,01	8,6585
0,03	8,6534
0,05	8,6449
0,1	8,6360
0,2	8,6282
0,3	8,5786



Часть дифрактограмм системы образцов ($\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$)

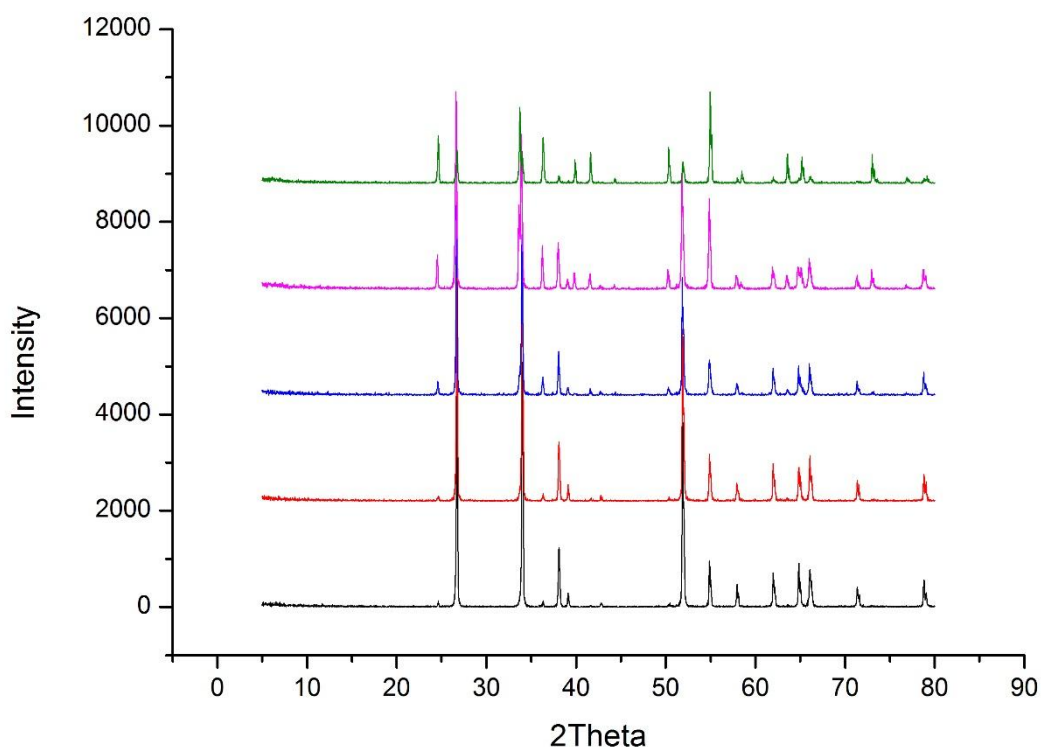
Цвет

Образцы с различной степенью замещения отличаются оттенками.

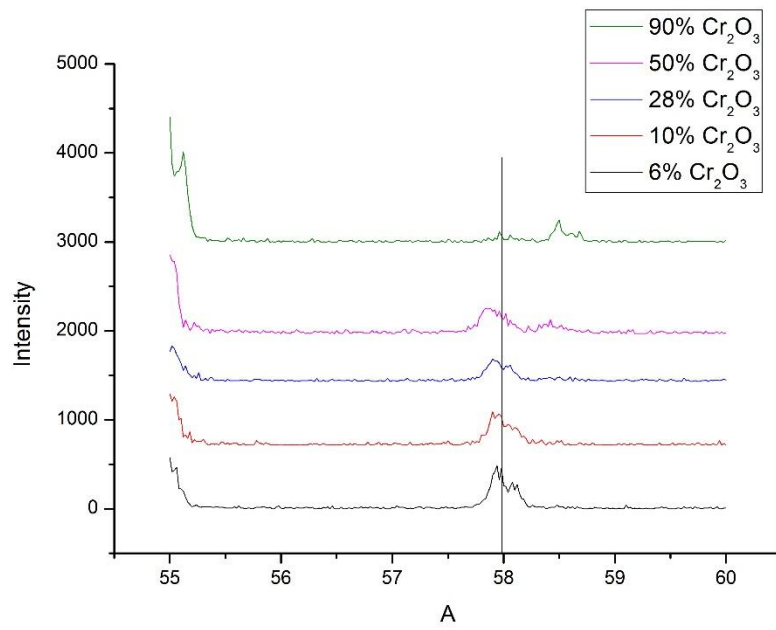


Заметим, что при увеличении допирующего вещества окраска становится более выраженной. В случае с замещением кобальтом окраска твердого раствора изменяется по градиенту от белого к тёмно-зеленому, с замещением хромом по градиенту от белого к салатовому.

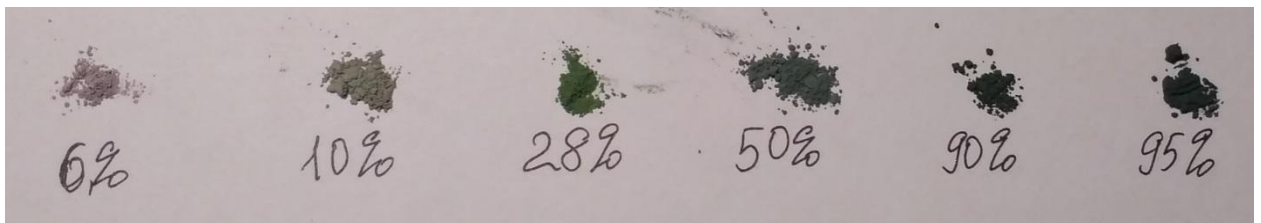
Бинарная система



Анализируя данные РФА получаем, что в каждом составе присутствует 3 фазы: SnCr_xO_y, SnO₂ и Cr₂O₃. Однако, заметим, что пики SnO₂ смещаются в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении параметра и внедрении ионов Cr³⁺ в структуру SnO₂.



Цвет



Заметим, что окраска системы изменяется от бледно-серого до тёмно-зеленого, практически чёрного.

Выводы и результаты

1. Изучены основы работы в лаборатории;
2. Были синтезированы шпинели состава Zn_2SnO_4 , $Zn_{2-x}Co_xSnO_4$ и $Zn_2Sn_{1-x}Cr_xO_4$;
3. Приобретены навыки работы с программами WinXPow (и обработки результатов анализов с ее помощью) и OriginPro;
4. При увеличении доли допирующего агента увеличивается интенсивность окраски;
5. Параметр элементарной ячейки линейно изменяется при увеличении концентрации замещающего иона при постоянной температуре, что свидетельствует о справедливости закона Vegarda для исследуемых соединений;
6. При обработке данных РФА было установлено, однофазны ли образцы, какие примеси в них содержатся и попытались ответить себе, почему они присутствуют. Рентгенограммы оловянной шпинели имеют примеси SnO_2 , что говорит о сложном соблюдении стехиометрии при ее синтезе: окисление Sn (II) происходило еще в растворе при синтезе оксалата, поэтому мы допускаем, что часть полученной нами соли не отвечала теоретическому составу;
7. Cr_2O_3 растворяется в SnO_2 , что подтверждается увеличением параметров решетки оксида олова.

Список литературы

1. Справочник Химика (1966)
2. Химия твёрдого тел, А. Вест, издательство «Мир», 1988
3. Свободная энциклопедия «Википедия»
4. Синтез и исследование цинк-оловянной шпинели (Zn_2SnO_4) с частичным замещением Zn и Sn на атомы Co, Cr. Парамонов К.Б. Блохина А.Д. Факультет наук о материалах

Благодарности

Искренне выражаем благодарность за помощь в подготовке отчета:

1. Жирову Александру Ивановичу, Брылёву Олегу Александровичу, Зыкину Михаилу Александровичу и Григорьевой Анастасии Вадимовне за ценные советы;
2. Дорофееву Сергею Геннадьевичу за отжиг образцов в печи;
3. Лебедеву Василию Александровичу за помощь в освоении рентгенофазового анализа,
4. Береговой Галине Давыдовне за помощь в практикуме и предоставление оборудования;
5. Морозову Анатолию Владимировичу за помощь при обработке данных РФА.