

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму

**Синтез и исследование свойств цинк-оловянной шпинели с
частичным замещением атомов цинка на атомы Со и Сг**

Выполнили студенты 1 курса:

Беликова Д. Е.

Крупеников Н. А.

Научные руководители:

Григорьева А.В.

Харченко А. В.

г. Москва

2019

Оглавление

Обзор литературы	2
Кристаллическая структура	2
Физические свойства.....	2
Цели и задачи	4
Цели	4
Задачи	4
Экспериментальная часть	5
Синтез прекурсоров.....	5
Подготовка навесок.....	6
Обжиг.....	6
Обработка результатов.....	9
Фазовый состав.....	9
Изменение дифракционного угла	11
Параметр решетки	12
Выводы	14
Список литературы	15
Благодарности	16

Обзор литературы

Семейство шпинелей (шпинелидов) — семейство минералов, характеризующиеся кубической сингонией с общей формулой AB_2O_4 или $A(AB)O_4$. Минералы семейства шпинелидов с таким типовым составом согласно данным рентгенометрии, должны рассматриваться как сложные оксиды, а не как соли кислородных кислот, то есть не как алюминаты, ферриты и др.

Кристаллическая структура

Кристаллическая структура минералов семейства шпинелей довольно сложная. Элементарная

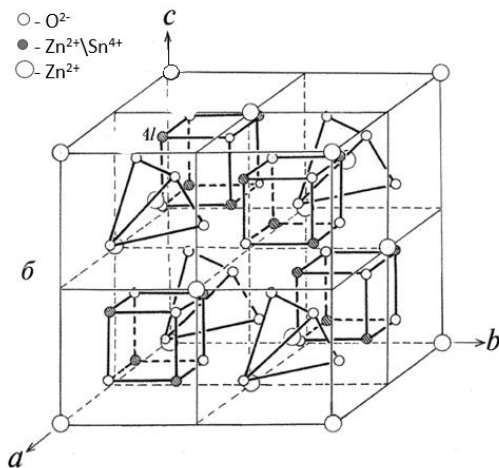


Рисунок 1. Элементарная ячейка исследуемой шпинели

ячейка шпинели содержит 32 атома О, 8 атомов А и 16 атомов В. Кислородные ионы плотно упакованы в четырех плоскостях, параллельных граням октаэдра (кубическая плотнейшая упаковка). В структурном типе нормальной шпинели (н-шпинель) двухвалентные катионы, окружены четырьмя ионами кислорода в тетраэдрическом расположении, в то время как трехвалентные катионы находятся в окружении шести ионов кислорода по вершинам октаэдра. При этом каждый ион кислорода связан с одним двухвалентным и тремя трехвалентными катионами.

Структура характеризуется сочетанием изометрических «структурных единиц» — тетраэдров и октаэдров, причем каждая вершина является общей для одного тетраэдра и трех октаэдров. Эти особенности структуры хорошо объясняют такие свойства этих минералов, как оптическая изотропия, отсутствие спайности, химическая и термическая стойкость соединений, довольно высокая твердость и прочие. Шпинели, содержащие четырех- и двухвалентные элементы, всегда обращенные. Трех- и четырехвалентные катионы преимущественно занимают октаэдрические позиции (Рисунок 1).

Физические свойства

Сингония шпинелей кубическая. пространственная группа — $Fd\bar{3}m$. $Z = 8$. Физические свойства, особенно магнитные и электрические, зависят от положения катионов в структуре. Все шпинели нормального типа имеют низкую, а шпинели обращенного типа, например, магнетит, высокую электропроводность.

Цинк-оловянная шпинель (общая формула Zn_2SnO_4 , здесь и далее ZTO – zinc tin oxide) относится к обращенным, то есть в элементарной ячейке 8 тетраэдров занято Zn^{2+} , 16 октаэдров – 8 Zn^{2+} и 8 Sn^{4+} , причём катионы Zn^{2+} и Sn^{4+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно. Данная шпинель имеет высокую электропроводность и оптические свойства, благодаря чему наноструктуры на основе ZTO могут найти применение в

качестве частей солнечных элементов, газовых сенсоров, катализаторов и анодных материалов для литиевых аккумуляторов.

Цели и задачи

Цели

Изучить основы работы в лаборатории и принципы работы с лабораторным оборудованием

Приобрести навыки анализа полученных веществ методом РФА

Познакомиться с кристаллографическими свойствами твердых растворов на примере веществ со структурой шпинели

Задачи

Синтезировать шпинели состава $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ и $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0,5x}$ с различным содержанием хрома и кобальта

Исследовать зависимость кристаллографических свойств шпинелей от степени замещения

Экспериментальная часть

Планировалось синтезировать образцы со следующими степенями замещения: 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 12,5%, 15%, 20%, 25% и 50%. Диапазон от 2,5% до 25% был выбран исходя из предположения, что максимальная растворимость соответствующих оксидов в ZTO находится в этих пределах. Образец со степенью замещения 50% был синтезирован с целью проверки предположения о пределе растворимости.

Синтез прекурсоров

Для получения шпинелей был выбран метод оксалатного осаждения, так как при разложении оксалатов образуются более реакционноспособные оксиды, а также не остается побочных твердофазных остатков. Помимо этого, синтез прекурсоров можно провести в одну стадию из реактивов, доступных в практикуме.

Оксалаты кобальта, цинка и олова были получены путем осаждения их из растворов соответствующих сульфатов. Горячие насыщенные растворы сульфатов были прилиты к горячему насыщенному раствору сульфата аммония, осадки были отфильтрованы при пониженном давлении и высушены (Рисунок 2).

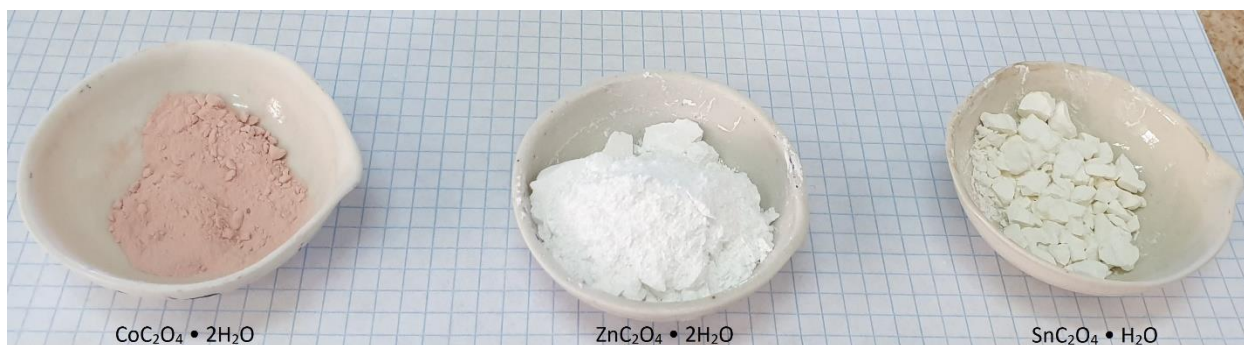
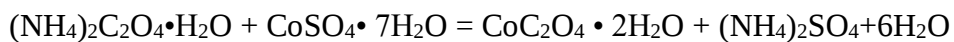
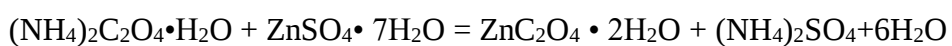
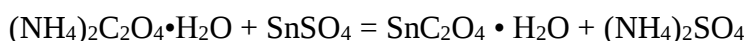
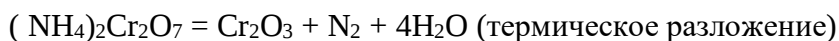


Рисунок 2. Полученные прекурсоры

Хромсодержащим прекурсором был выбран оксид хрома (III), полученный реакцией термического разложения дихромата аммония:



Подготовка навесок

Были рассчитаны массы оксалатов для получения 0,5 г готовых образцов с необходимой степенью замещения (Таблица 1, Таблица 2). Смешанные навески перетирались в фарфоровой ступке для большей гомогенизации.

х хромофора	m (CoC ₂ O ₄ *2H ₂ O), г	m (ZnC ₂ O ₄ *2H ₂ O), г	m (SnC ₂ O ₄ *H ₂ O), г
0,05	0,0146	0,5896	0,3588
0,1	0,0292	0,5751	0,3591
0,15	0,0439	0,5606	0,3595
0,2	0,0586	0,5460	0,3599
0,25	0,0733	0,5314	0,3603
0,3	0,0881	0,5167	0,3606
0,4	0,1177	0,4873	0,3614
0,5	0,1474	0,4578	0,3621
1	0,2979	0,3084	0,3659

Таблица 1. Массы навесок прекурсоров для серии образцов с кобальтом

х хромофора	m (ZnC ₂ O ₄ *2H ₂ O), г	m (SnC ₂ O ₄ *H ₂ O), г	m((NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇), г
0,05	0,5895	0,3587	0,0061
0,1	0,5749	0,3590	0,0121
0,15	0,5603	0,3593	0,0182
0,2	0,5456	0,3596	0,0243
0,25	0,5309	0,3600	0,0305
0,3	0,5162	0,3603	0,0366
0,4	0,4867	0,3609	0,0489
0,5	0,4570	0,3615	0,0612
1	0,3074	0,3647	0,1234

Таблица 2. Масса навесок прекурсоров для серии образцов с хромом

Обжиг

Обжиг проводился в три этапа:

1. Низкотемпературный обжиг на горелке Мекера (Рисунок 3) с целью обезвоживания и частичного разложения оксалатов (Рисунок 4):

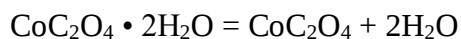
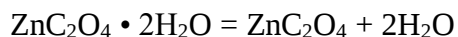
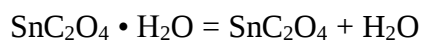
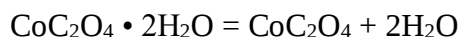
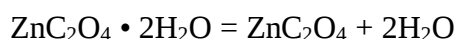
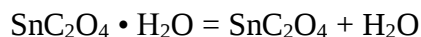


Рисунок 3. Горелка Мекера



Рисунок 4. Образцы после обжига на горелке

2. Обжиг в электропечи при температуре 900°
3. Обжиг в электропечи при температуре 1200°

Обжиг при двух температурах проводился с целью исследования зависимости фазового состава допированных шпинелей от температуры, а именно, насколько допирование влияет на изменение свойств системы. Так, для двухкомпонентной системы ZnO-SnO_2 при 900° наблюдается фазовое равновесие $\text{SnO}_2\text{-ZnO-ZTO}$, а при 1200 в количественном соотношении $\text{ZnO:SnO}_2=2:1$ образуется однофазный ZTO (Рисунок 5).

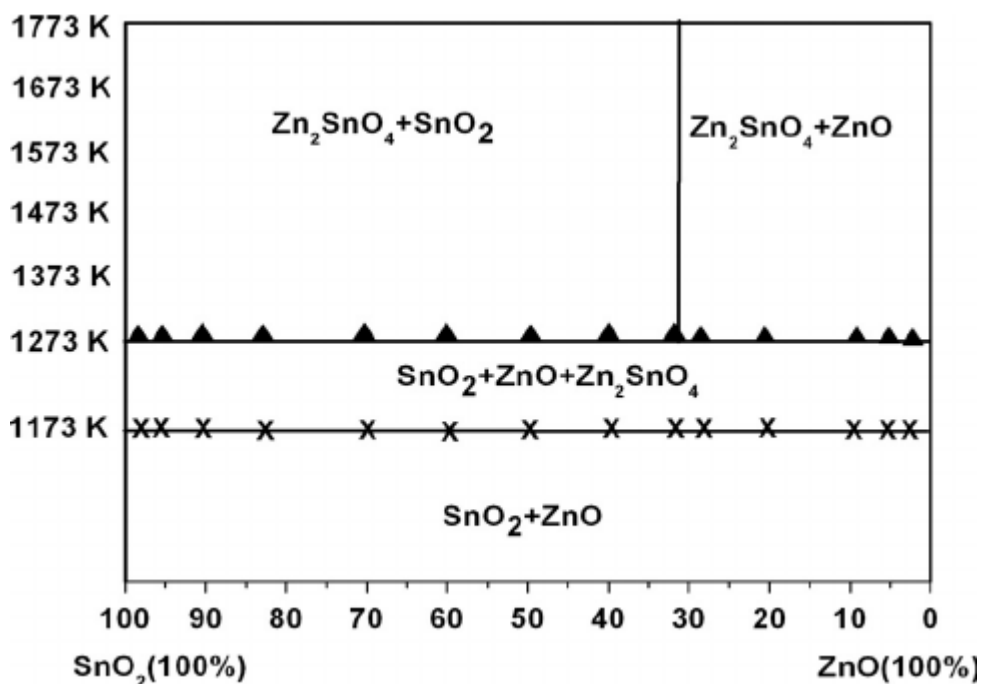


Рисунок 5. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы ZnO-SnO_2

После обжига на 1200° были получены 18 образцов – по девять для каждой из систем (Рисунок 6).

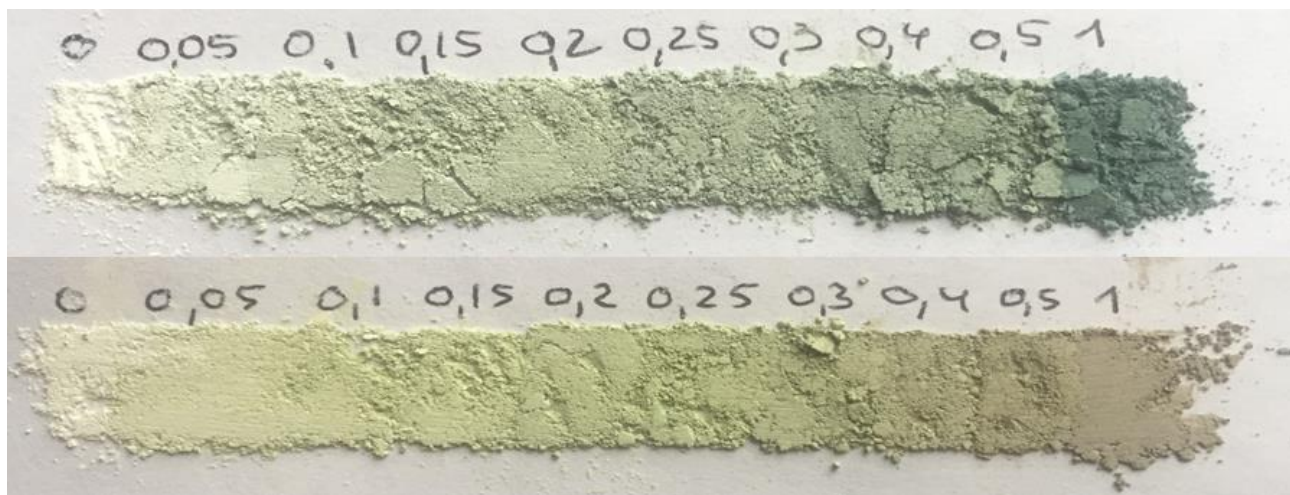


Рисунок 6. Готовые образцы $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0,5x}$ (верхний ряд) и $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$ (нижний ряд) после серии обжигов

Обработка результатов

Фазовый состав

Все образцы исследовались методом рентгенофазового анализа после обжига при 900° и 1200°. Из дифрактограмм образцов $\text{Zn}_{1,95}\text{Co}_{0,05}\text{SnO}_4$ и $\text{Zn}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{SnO}_{4,025}$ (Рисунок 7) можно сделать вывод о недостаточности температуры 900° для получения однофазных шпинелей. Во всех образцах после обжига присутствует фаза ZTO, но также несколько примесных фаз, среди которых можно отметить ZnO , SnO_2 , CoZnO_2 , ZnCr_2O_4 . Поэтому было принято решение не использовать образцы после первого обжига для дальнейшего анализа.

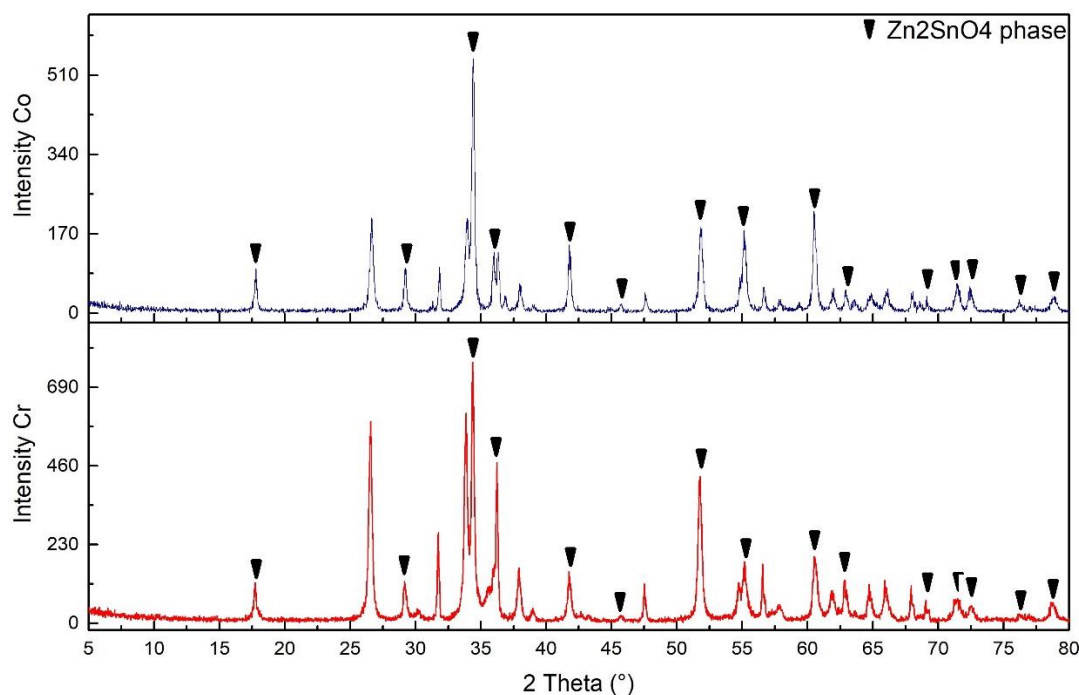


Рисунок 7. Дифрактограммы образцов после обжига при температуре 900°

После обжига на 1200° удалось получить более гомогенные образцы (Рисунок 8, Рисунок 9). Несмотря на то, что при увеличении замещения заметно увеличение интенсивности пиков, соответствующих примесным фазам (ZnO и SnO_2 для обеих систем), их интенсивность, а, следовательно, и количество, остается пренебрежимо малым.

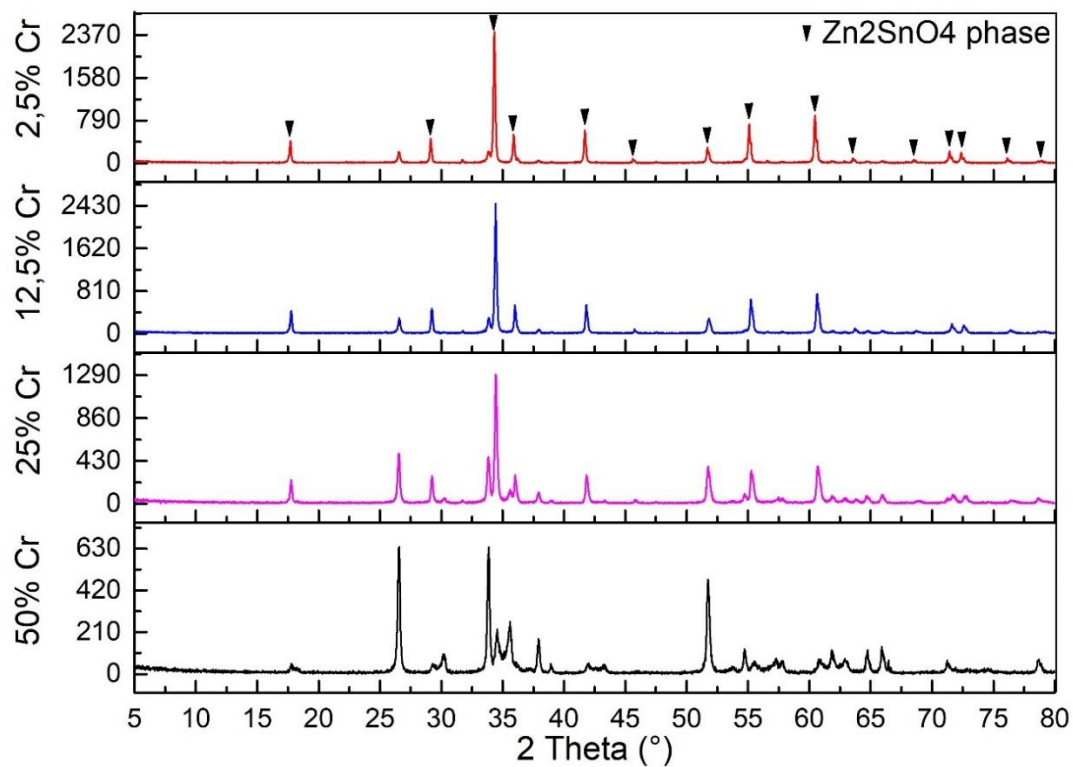


Рисунок 8. Дифрактограммы некоторых образцов из серии с хромом после обжига на 1200°

Стоит отметить, что образец с 50% Cr содержит значительное количество примесных фаз, что значит, что предел растворимости Cr₂O₃ в ZTO лежит между 25% и 50% замещения.

Для серии с кобальтом похожей ситуации не наблюдается, образец Co 50% можно считать однофазным, присутствие примесных фаз в нем пренебрежимо мало.

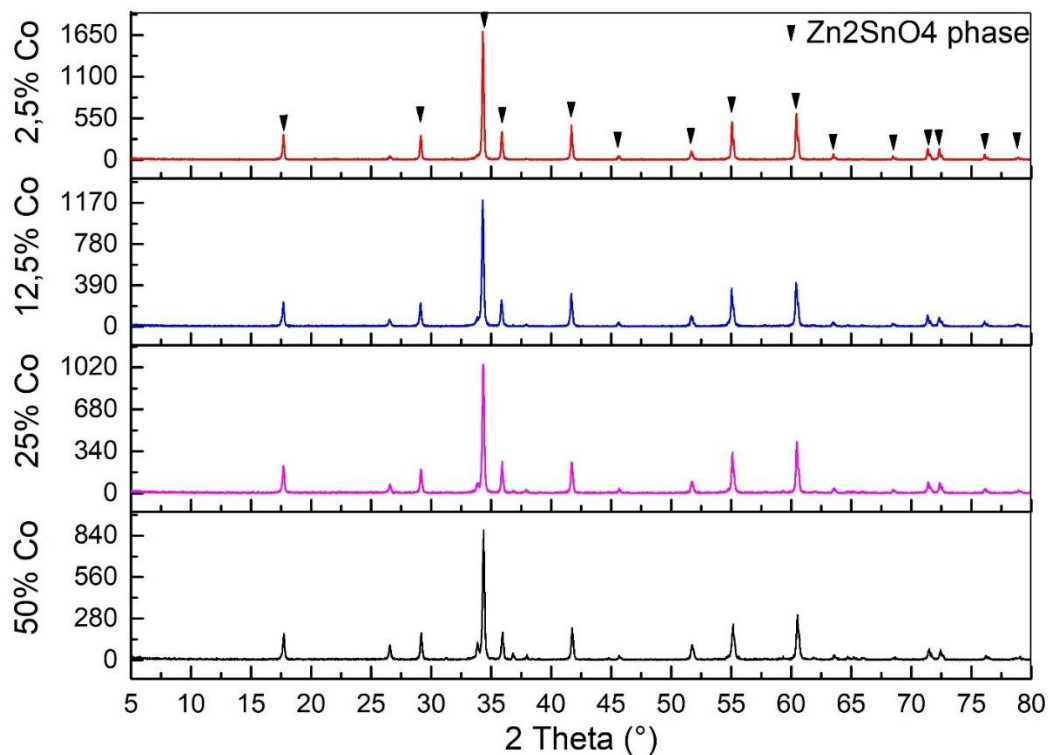


Рисунок 9. Дифрактограммы некоторых образцов из серии с кобальтом после обжига на 1200°

Изменение дифракционного угла

При более детальном анализе дифрактограмм в обеих системах наблюдается сдвиг дифракционного угла вправо при увеличении содержания замещающих элементов (Рисунок 10, Рисунок 11). В системе с кобальтом сдвиг сохраняется для всех образцов, а в системе с хромом значение дифракционного угла достигает предельного значения после 20% замещения, что позволяет уточнить предположение о пределе растворимости Cr_2O_3 в ZTO до диапазона 20-25% содержания Cr_2O_3 .

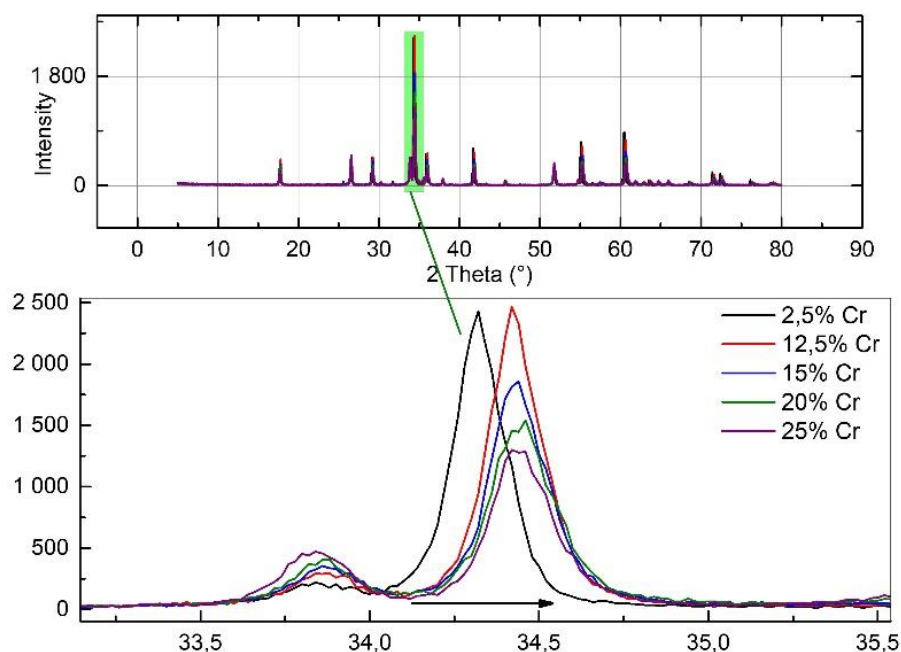


Рисунок 10. Изменение дифракционного угла в системе с хромом

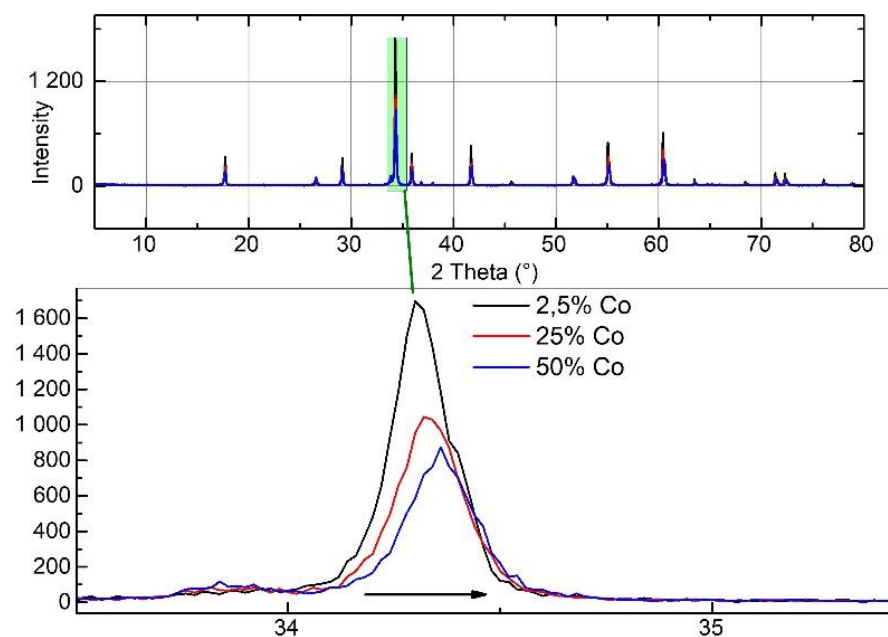


Рисунок 11. Изменение дифракционного угла в системе с кобальтом

Параметр решетки

С помощью расчетов параметров решетки для каждого образца было подтверждено, что для обеих систем с учетом погрешности расчетов выполняется закон Вегарда (Рисунок 12Рисунок 13).

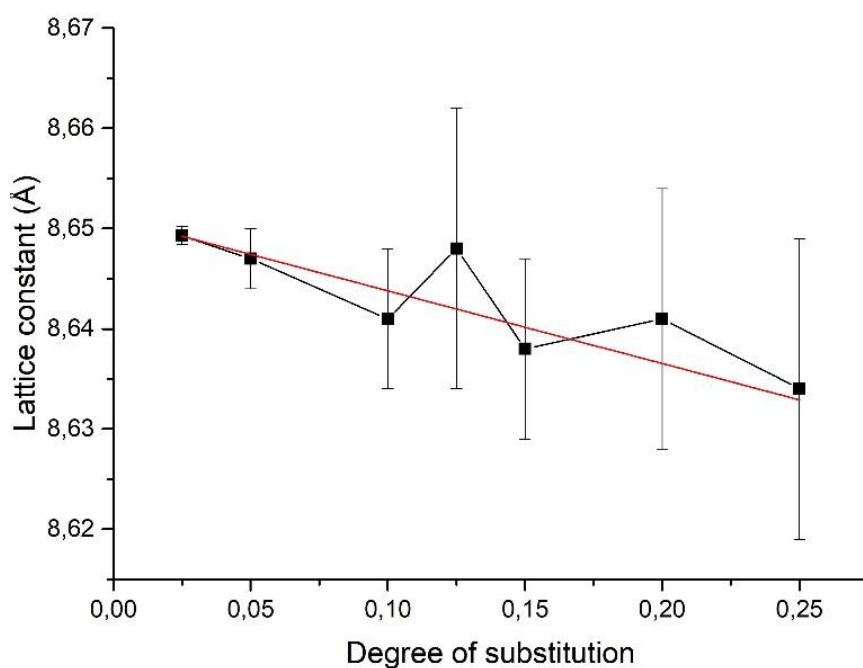


Рисунок 12. Закон Вегарда для системы с хромом

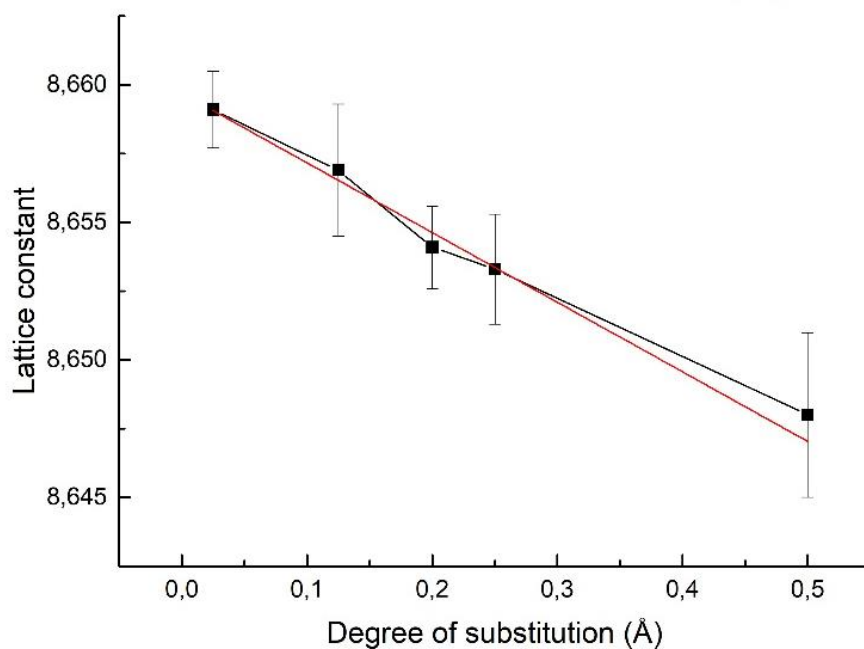


Рисунок 13. Закон Вегарда для системы с кобальтом

Ион	КЧ	Ионный радиус
Cr^{3+}	VI	0.615
Co^{2+}	IV	0.58
	VI	0.65
Zn^{2+}	IV	0.6
	VI	0.74
Sn^{4+}	VI	0.69

Таблица 3. Координационные числа и ионные радиусы для некоторых катионов

Учитывая уменьшение параметра решетки, а также соотношение ионных радиусов для Co^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{4+} (Таблица 3), можно предположить, что катионы кобальта могут замещать катионы решетки в любых пустотах, а катионы хрома – катионы цинка и олова в октаэдрических пустотах (в силу того, что для Cr^{3+} не характерно координационное число 4)

Выводы

В ходе десятидневного практикума нам удалось:

Успешно провести синтез шпинелей различного состава методом твердофазного спекания с достаточным выходом.

Подтвердить гомогенность полученных образцов методом РФА

Путем обработки результатов рентгенофазового анализа подтвердить выполнение закона Вегарда и предположить расположение примесных атомов в структуре шпинелей.

Приобрести ценный опыт работы в лаборатории и навыки проведения исследования.

Список литературы

1. R. D. Shannon. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. — Acta Crystallographica, 1976.
2. Чухров Ф. В., Бонштедт-Куплетская. Э. М. *Минералы. Справочник. Выпуск 3. Сложные окислы, титанаты, ниобаты, танталаты, антимонаты, гидроокислы*. — Москва: Наука, 1967.
3. Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносов. *Методическая разработка к практикуму Начала химического эксперимента*. — Москва, 2008.
4. Mihaiu Suzana, Atkinson Irina, Zaharescu Maria. *Phase formation mechanism in the ZnO-SnO₂ binary system*. — Revue Roumaine de Chimie, 2011
5. Shaodong Sun, Shuhua Liang J. *Morphological zinc stannate: synthesis, fundamental properties and applications*. — Mater. Chem. A, 2017
6. Отчеты по десятинедельному практикуму прошлых лет.

Благодарности

Выражаем искреннюю благодарность Харченко Андрею Васильевичу, Григорьевой Анастасии Вадимовне, Ларионову Дмитрию Сергеевичу за ценные наставления и помощь в организации работы.

А также Насриддинову Абдулкосиму за помощь в обработке результатов анализа.