

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Отчет по десятинедельному практикуму

Получение твердых растворов состава: $La_{1-x}Sr_xO_3$

Выполнили:

Исмагилов Камиль

Ванеев Александр

Табачников Эдуард

Научные руководители:

Жиров Александр Иванович

Трусов Лев Артемович

Брылев Олег Александрович

Григорьева Анастасия Вадимовна

Москва, 2013

Содержание

1. Введение	3
2. Обзор литературы	4
3. Экспериментальная часть	
1. Оксалатное осаждение	5
2. Золь-гель метод	5
4. Обсуждение результатов	7
5. Результаты	9
6. Благодарности	9
7. Список литературы	10

1. Введение.

Цель нашей работы состояла в получении замещенных Sr, ферритов лантана, а также приобретение навыка работы с оборудованием лаборатории, реактивами и обучение работе с полученными результатами рентгенофазового анализа.

Задачи:

1. Изучить и выбрать методики по получению $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{FeO}_3$.
2. Провести синтез $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{FeO}_3$.
3. Исследовать окраску синтезированных веществ.
4. Исследовать полученные соединения с помощью рентгенофазового анализа (РФА) .
5. Определить наилучшую методику получения структур.
6. Определить параметры кристаллической решетки на основе данных РФА.
7. Приобрести навыки работы в лаборатории .

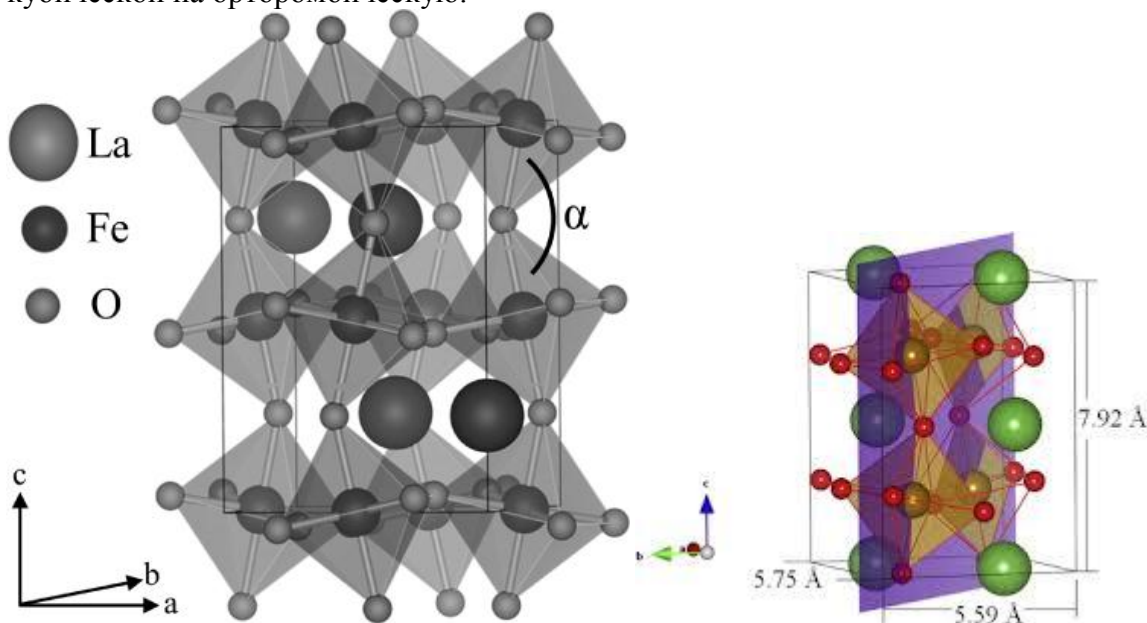
Выбранные методы получения:

- Оксалатное осаждение
- Золь-гель метод

2. Обзор литературы

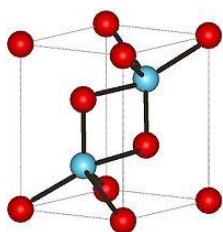
Твердые растворы на основе феррита лантана $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) привлекают повышенный интерес благодаря своим свойствам. Материалы на основе $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) при высоких температурах обладают кислородной проницаемостью и высокой электрической проводимостью и поэтому могут использоваться в высокотемпературных электрохимических устройствах, таких как газовые датчики, кислородпроницаемые мембраны и электроды твердотельных топливных элементов. Они также могут использоваться в качестве катализаторов для процессов газочистки, в том числе, в реакциях полного окисления.

Кроме того, при малых x было отмечено изменение кристаллической решетки изменения с кубической на орторомбическую.



2.1 Свойства оксида La_2O_3

Оксид лантана(III) — бинарное неорганическое соединение металла лантана и кислорода с формулой La_2O_3 , бесцветные (белые) кристаллы, нерастворимые в воде, медленно реагирует с ней. Поглощает CO_2 и влагу из воздуха. $T_{\text{пл.}}=2280^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип.}}=4200^\circ\text{C}$.



Применение: компонент специальных стёкол; высокотемпературная керамика; промежуточный продукт в производстве фторида лантана.

A- La_2O_3 — гексагональная сингония, параметры ячейки $a=0,39373$ нм, $c=0,61299$ нм, $Z=1$, стабилен при температуре до 2040°C .

2.2 Свойства оксида SrO

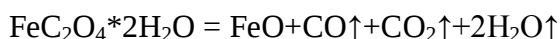
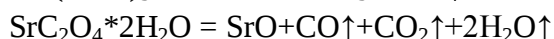
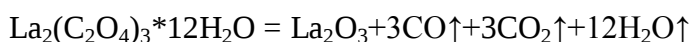
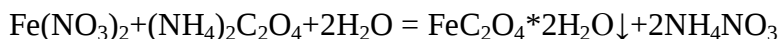
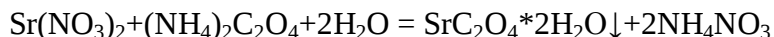
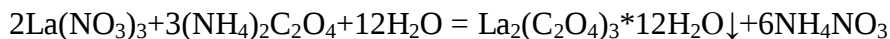
Оксид стронция — бесцветные кристаллы с кубической кристаллической решеткой типа NaCl ($a=0.5083$ нм). Применяется как компонент оксидных катодов (эмиттеров электронов в электровакуумных приборах), стекла кинескопов цветных телевизоров, эмалей и глазурей, высокотемпературных сверхпроводников, пиротехнических составов.

3. Экспериментальная часть

3.1. Первый способ получения (Оксалатное соосаждение)

Суть способа: термическое разложение смеси, полученной осаждением оксалатов лантана, стронция, железа.

Получение образцов твердых растворов.



Пример: синтез образца $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$

Было взято 0.243 г $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 0.155 г $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.036 г $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Далее полученную смесь прокалили на воздушной горелке. После этого образец массой 0.42 г сначала обожгли при температуре 900°C , затем при температуре 1200°C .

Таким образом были получены образцы $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, где $x=0; 0.05; 0.1; 0.3$.

3.2. Второй способ получения (Золь-гель метод)

Пример: получение LaFeO_3

Взяли: $m(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1.280$ г.

$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 0.839$ г.

$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 1.850$ г – лимонная кислота.

Лимонная кислота была растворена в 7-10 мл воды; $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ совместно растерты в ступке, а затем добавлены в подогретый на горелке стакан с раствором лимонной кислоты. Получившийся раствор был слит в тигель и нагрет на песчаной бане с образованием геля, образованного лимонной кислотой, выступающей как полидентантный лиганд.

После обжига в печи получается LaFeO_3 .



Пример: получение $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$

Взяли: $m(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1.275 \text{ г.}$

$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 1.735 \text{ г.}$

$m(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0.244 \text{ г.}$

$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 1.546 \text{ г.}$

Аналогично, лимонная кислота была растворена в 7-10 мл воды; $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ растерты в ступке и затем добавлены в подогретый на горелке стакан с раствором лимонной кислоты. Получившийся раствор слит в тигель и нагрет на песчаной бане.

После обжига в печи получается $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$.

4. Обсуждение результатов

В итоге, мы синтезировали образцы составов $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, где $x=0; 0.05; 0.1; 0.02, 0.3$ двумя способами.

4.1 Общие результаты.

В случае образца с нулевым замещением стронция образец имел характерный оранжевый цвет, а образцы замещенные стронцием имели заметный темный оттенок.

Для анализа образцов использовался метод РФА.

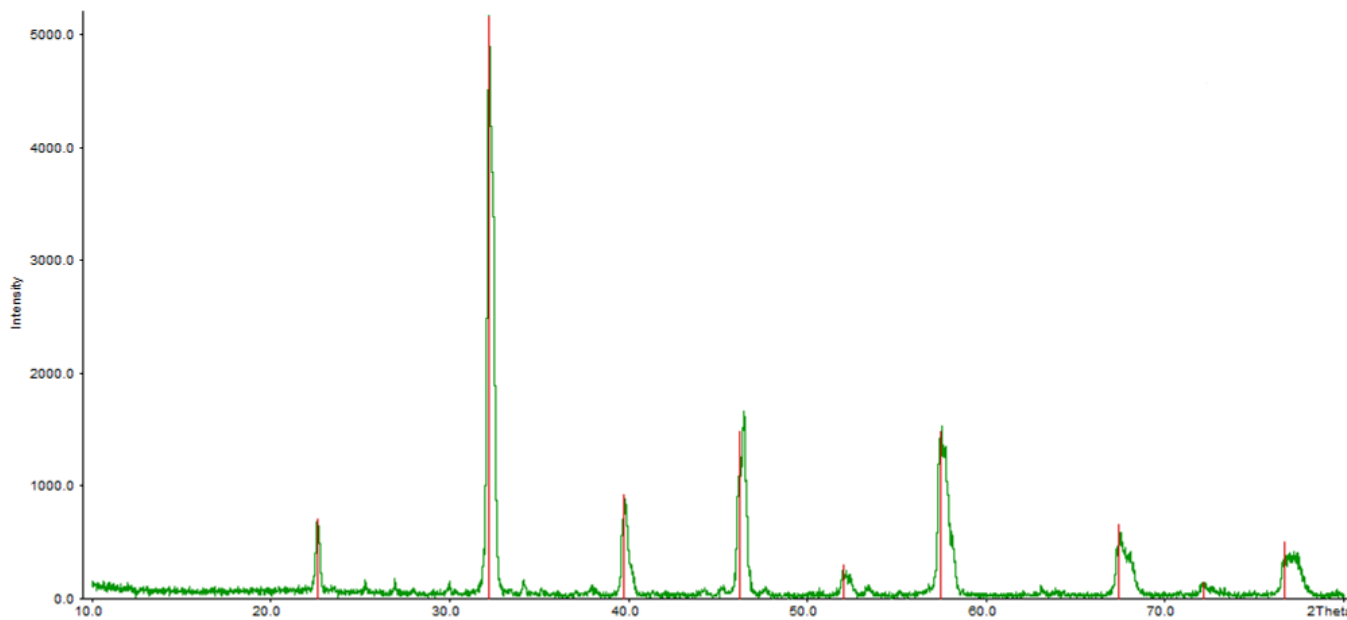


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа для образца LaFeO_3 (способ 2), отожжённого при 1200°C .

На рис. 1 видно, что положение пиков совпадает с калибровочными. Расщепление пиков отсутствует, поэтому можно судить о том, что образец является однофазным. Кроме этого достаточно малы пики примесей, что говорит об относительной чистоте полученного вещества.

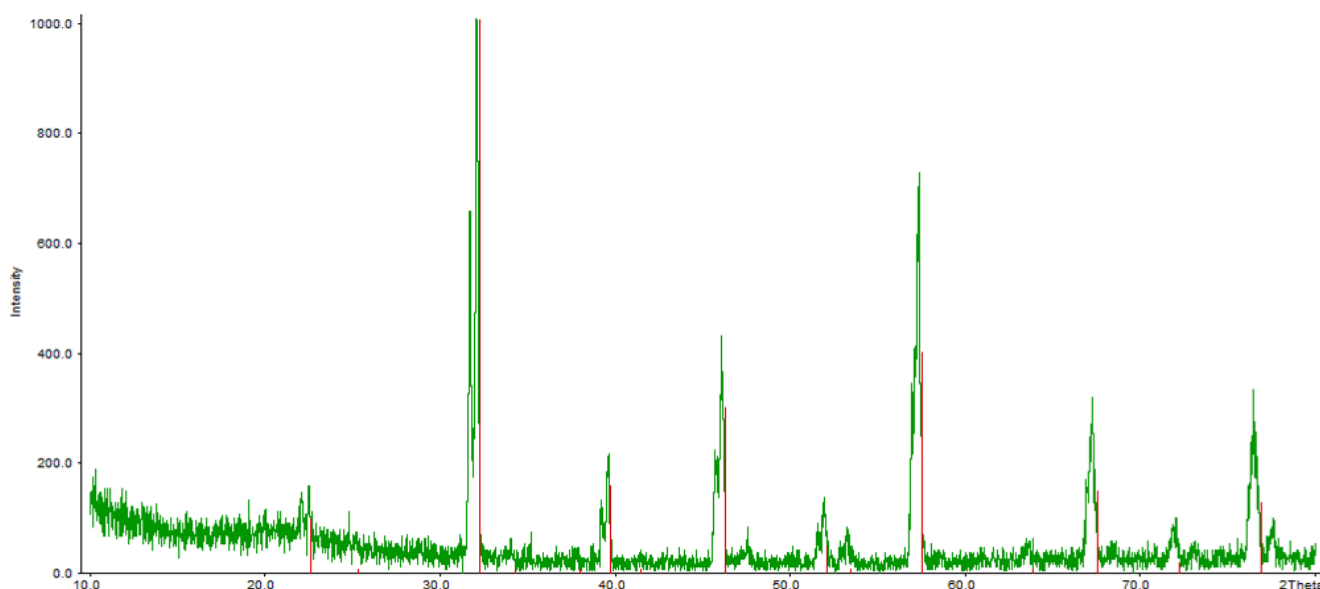


Рис. 2 Данные рентгенофазового анализа для образца $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ (способ 2), отожжённого при 1200°C

На рис 2. положение пиков практически совпадает с эталонными, однако наблюдается заметное двоение пиков даже на малых углах, что может говорить о наличии еще одной фазы в полученном продукте.

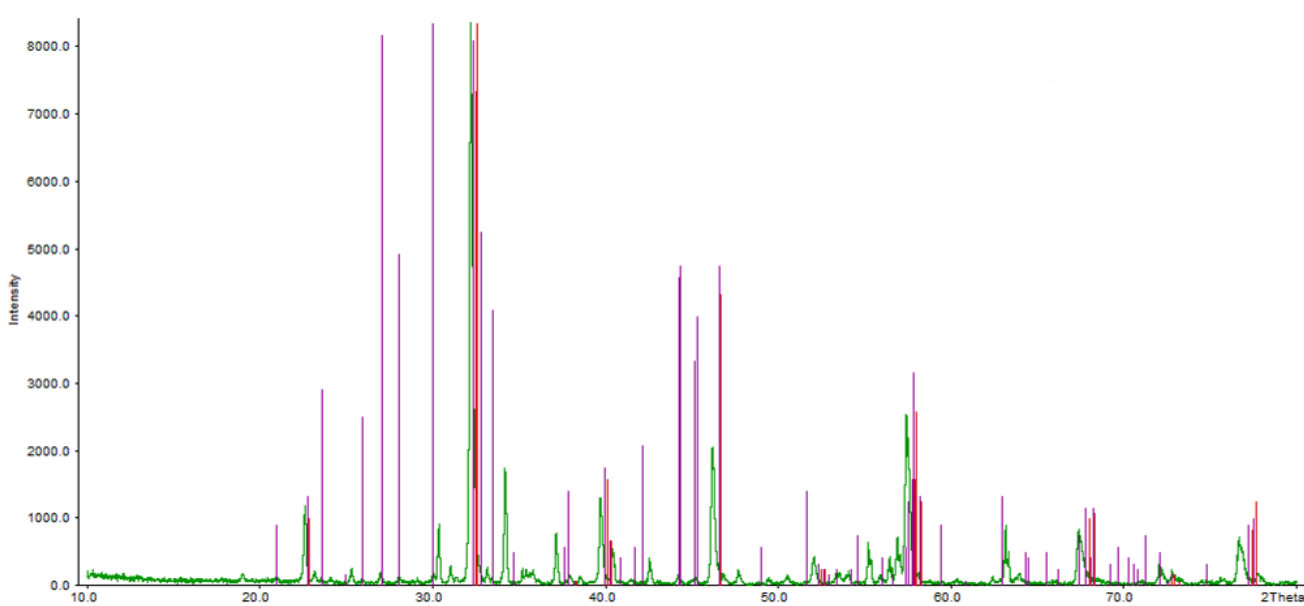


Рис.3 Данные рентгенофазового анализа для образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ (способ 1), отожжённого при 1200°C

Кроме этого, в образцах, полученных первым способом, было обнаружено большое количество примеси, идентифицированной как сульфат стронция, что особенно заметно на рис.3, где на рентгенограмме помимо основного продукта ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$), пики которого отмечены красным, имеется большое совпадение по фиолетовым пикам, соответствующим SrSO_4 .

4.2 Параметры кристаллической решетки.

Также на основании полученных рентгенограмм были вычислены параметры кристаллической решетки для образцов состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ и LaFeO_3 :

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$: была отмечена орторомбическая решетка с параметрами элементарной ячейки $A=0.555(3)\text{нм}$, $B=0.555(8)\text{нм}$, $C=0.785(4)\text{нм}$.

LaFeO_3 : для незамещенного феррита обнаружилась кубическая решетка с параметром ячейки $A=0.392(2)\text{нм}$.

Таким образом, было получено предположительное объяснение сильного различия в цвете между образцами, связанное с изменением кристаллической структуры при частичном замещении лантана стронцием.

5. Результаты

- В результате нашей работы были получены образцы $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, где $x=0; 0.05; 0.1; 0.3$; двумя методами. Все образцы были исследованы методом РФА, также были подсчитаны параметры кристаллической решетки для данных образцов.
- Было объяснено различие в цвете между образцами, замещенными и незамещенными стронцием.
- Метод оксалатного осаждения оказался хуже, чем золь-гель метод, что можно увидеть по результатам РФА, т.е. золь-гель метод является предпочтительным при получении данных соединений.
- В ходе работы были приобретены навыки работы с лабораторным оборудованием, а также обработки результатов РФА.

6. Благодарности

Мы благодарны преподавателям А.И.Жирову, О.А.Брылёву, А.В.Григорьевой, Л.А.Трусову, аспирантам М.Ширяеву и М.Соколиковой за помощь в наших исследованиях и ценные советы, Дорофееву С.Г. за проведение отжига веществ в печи, а также всех сотрудников практикума.

7. Список литературы

1. А.И.Баранов, П.С.Бердоносов, Д.О.Чаркин. Начала химического эксперимента: методическая разработка к практикуму.
2. Общая и неорганическая химия/Н.С.Ахметов – М.; Издательство «Высшая школа», 2003.
3. Практикум по неорганической химии: Учеб. Пособие для студ. высш. учеб. заведений/В.А.Алешин, К.М.Дунаева, А.И.Жиров др.; Под ред. Ю.Д.Третьякова – М.: Издательский центр «Академия», 2004.
4. Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1965.
5. Отчеты студентов 1-го курса ФНМ по 10-недельному практикуму.
6. Источники из сети Интернет.