

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ»

Факультет физико-математических и естественных наук

Специальность: Фундаментальная и прикладная химия

Кафедра неорганической химии

ОТЧЕТ

о прохождении преддипломной практики

05.04.2021 – 15.05.2021

Группа: НХМмд-01-18

Студент: Симакова Е. А.

Руководитель практики:

к.х.н. доц. кафедры неорганической химии

Сафроненко М.Г.

Оценка _____

Москва 2021 г.

Содержание практики (задачи практики, вопросы, подлежащие изучению).....

1. Проведение рентгенофазового анализа синтезированных образцов.
Изучение программ по расшифровке и обработке РФА спектров
2. Исследование образцов с помощью метода инфракрасной спектроскопии соединений состава $\text{Ln}_2\text{Vi}_3\text{FeTi}_3$
3. Рассмотрение и проведение дифференциального термического анализа синтезированных соединений

1. Рентгенофазовый анализ и расчет параметров кристаллических решеток

Рентгенофазовый анализ образцов $\text{Ln}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, отожженных при 800°C (Рис 1 а) и 900°C (Рис 1 б) показал, что все образцы являются многофазными. В составе образцов присутствуют фазы: $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

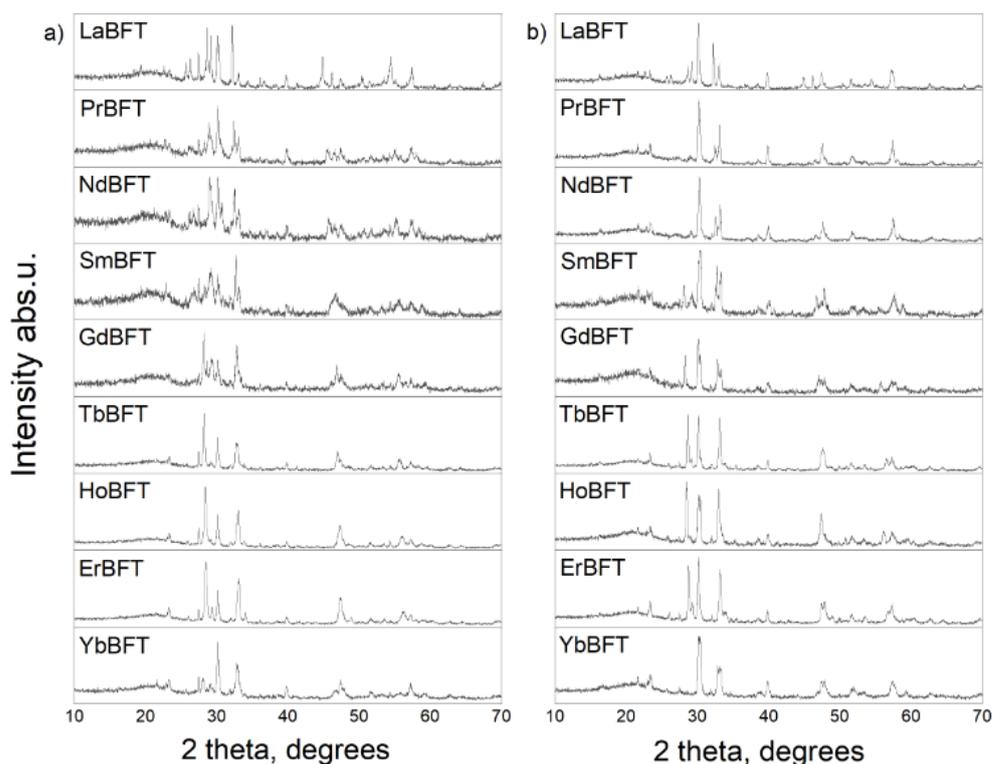


Рисунок 1. РФА-спектры образцов состава $\text{Ln}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, отожженных при $T_1 = 800^\circ\text{C}$ (а) и $T_2 = 900^\circ\text{C}$ (б).

Обжиг при температуре 1000°C привел к образованию однофазных продуктов: $\text{Ln}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) (Рис. 2 а), тогда как на рентгенограммах образцов, в составе которых присутствуют тяжелые РЗЭ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$), интенсивные рефлексы относятся к фазе $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, а рефлексы ферротитана висмута $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ присутствуют только в следовых количествах (Рис. 2. б).

Увеличение температуры отжига до 1100°C практически не изменяет дифракционной картины всех образцов. Исключение составил образец

состава $Gd_2Vi_3FeTi_3O_{15}$. Если после отжига при $1000^\circ C$ образец был однофазным, то увеличение температуры привело к разрушению фазы и на рентгенограмме проявились рефлексы относящиеся к $Vi_2Ti_2O_7$ (Рис.3).

Кроме того, отжиг при $1100^\circ C$ привел к образованию однофазного продукта в образце, в составе которого содержится эрбий. На рентгенограмме этого образца фиксируются только рефлексы $Er_2Vi_3FeTi_3O_{15}$ (Рис. 3).

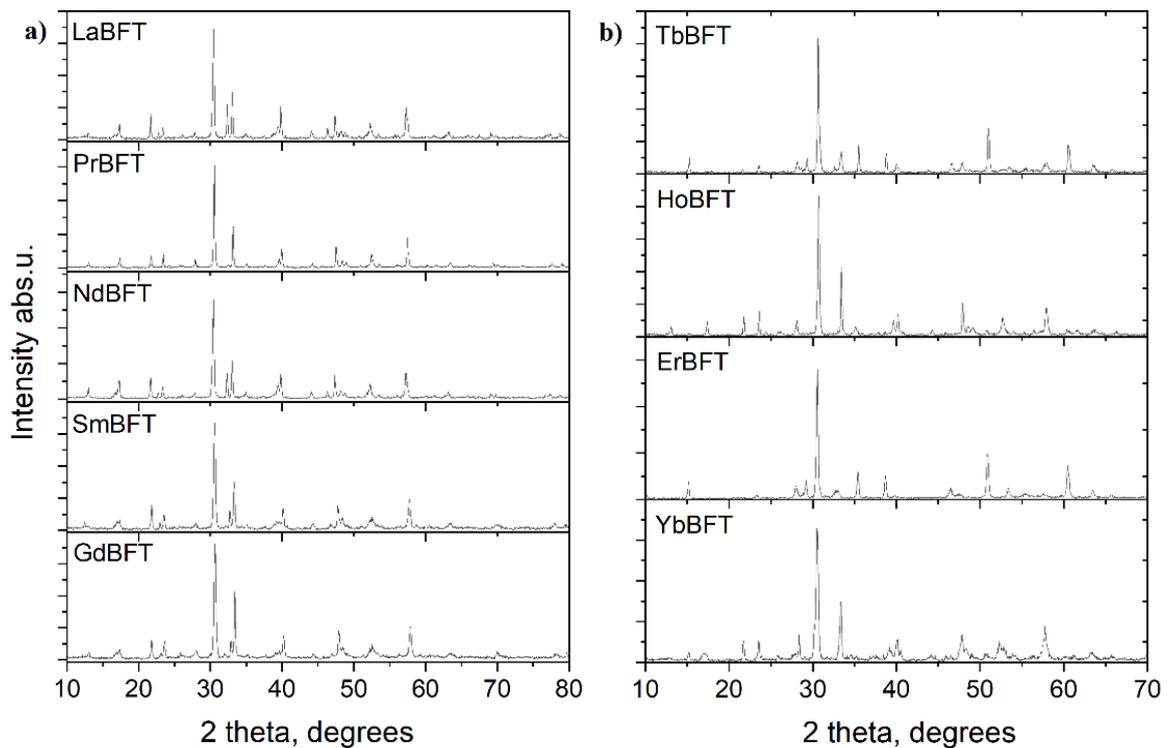


Рисунок 2.. РФА-спектры образцов состава $Ln_2Vi_3FeTi_3O_{15}$, оттоженных при $T_3 = 1000^\circ C$ (а – легкие Ln, б – тяжелые Ln).

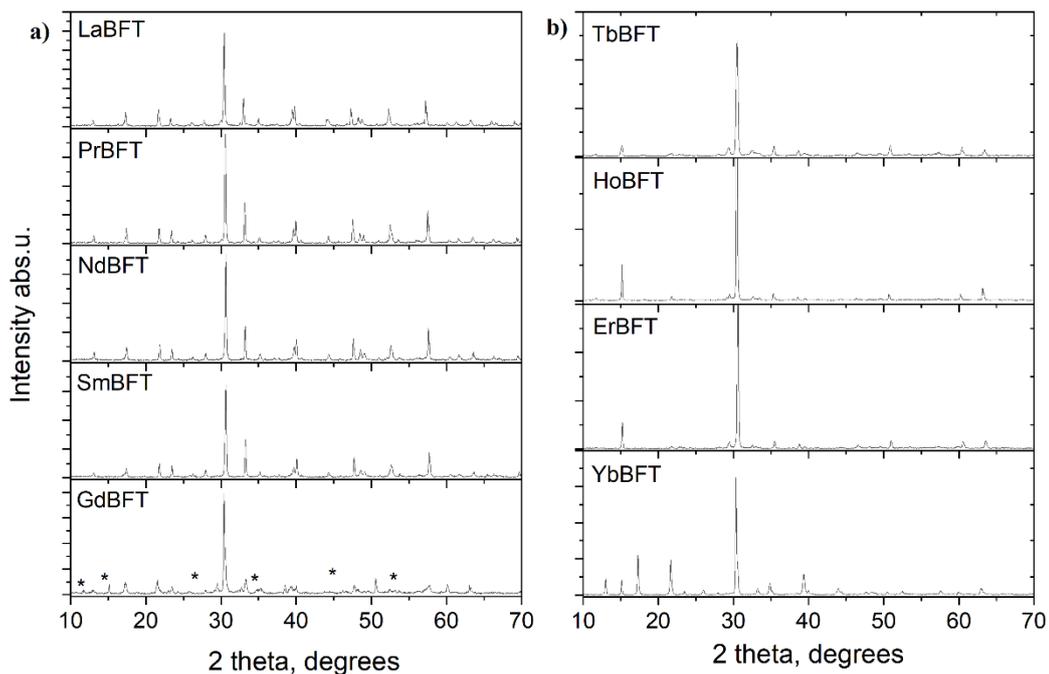


Рисунок 3. РФА-спектры образцов состава $\text{Ln}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, оттоженных при $T_3 = 1100^\circ\text{C}$ (а – легкие Ln, б – тяжелые Ln).

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа образцов оттоженных при 1000°C и 1100°C , представлены в виде фазового состава образцов в таблице 1

Согласно приведенному фазовому анализу в образцах, содержащих тяжелые лантаноиды (Tb, Ho, Er, Yb), основной, а в случае с Er и Ho единственной, фазой является $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, имеющая структурный тип пирохлора [1,2].

Таблица 1.

Фазовый состав образцов после отжига при 1000°C и 1100°C .

Формула соединения	Фазовый состав	
	1000°C	1100°C
$\text{La}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$
$\text{Pr}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$

$\text{Nd}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$
$\text{Sm}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$
$\text{Gd}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ [32-118] $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (следы)	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ [32-118] $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (следы)
$\text{Tb}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ [32-118] $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (следы)	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ (следы) [32-118] $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
$\text{Ho}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ [32-118] $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (следы)	[32-118] $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
$\text{Er}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ (следы) [32-118] $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (следы)	[32-118] $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
$\text{Yb}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ [32-118] $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (следы)	[38-1257] $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ (следы) [32-118] $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Видимо в случае тяжелых лантаноидов возможно образование твердых растворов со структурой пироклора так как при наличии достаточно большого количества исходных компонентов (Ln_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 и Bi_2O_3), которые при нагревании могут взаимодействовать друг с другом, образуя фазы различного состава, в числе которых могут быть фазы пироклорного типа: $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Не исключено, что могут образовываться фазы и более сложного состава [3].

На рисунках 3 и 4, а также в таблице 2 представлены результаты расчетов параметров элементарной ячейки фаз со структурой слоистого перовскита и фаз пироклора.

На графиках зависимости параметров решетки от порядкового номера лантаноида для гомогенных образцов наблюдается монотонное изменение как параметров a , b и c , так и объема ячейки (Рис. 2.20), такая же

закономерность наблюдается и для фаз пирохлора. Такое изменение ожидаемо и связано с уменьшением ионного радиуса лантаноида с ростом порядкового номера вследствие f-сжатия.

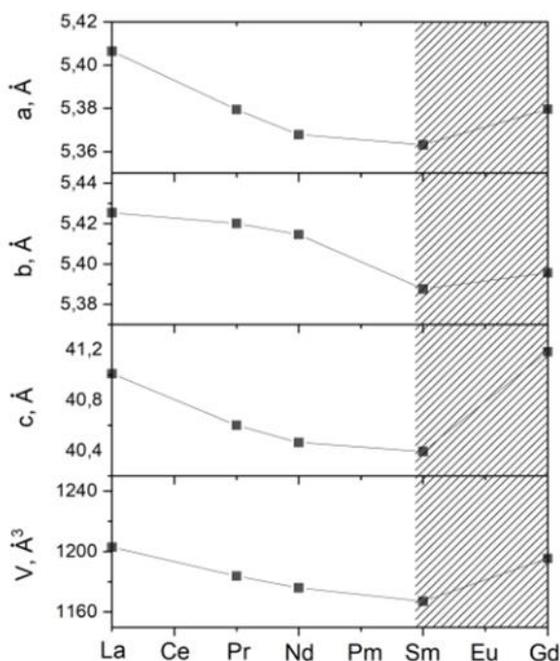


Рисунок 3. Графики зависимости параметров элементарной ячейки образцов состава $\text{Ln}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ от типа замещенного Ln, (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd).

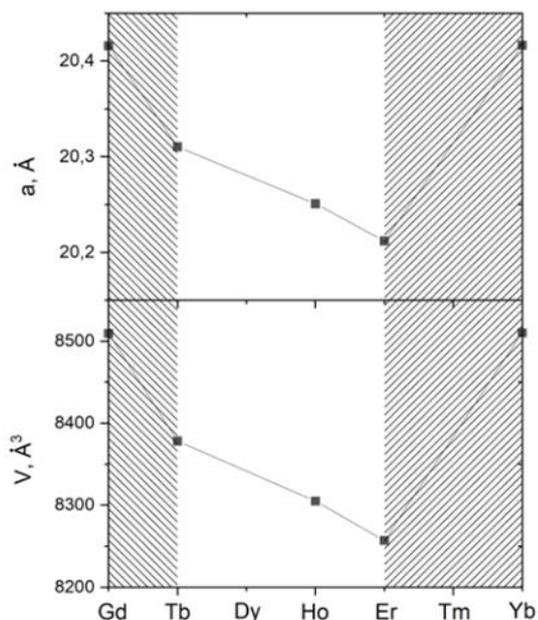


Рисунок 4. Графики зависимости параметров элементарной ячейки образцов состава $\text{Ln}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ от типа замещенного Ln, (Ln = Gd, Tb, Ho, Er, Yb).

Таблица 2.

Параметры элементарной ячейки образцов состава $\text{Vi}_3\text{Ln}_2\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$

Формула соединения	Тип решётки, структура	Объём элементарной ячейки	Параметры элементарной ячейки		
			a	b	c
$\text{La}_2\text{Vi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	Ромбическая, перовскит	1212 ± 2	$5,438 \pm 0,003$	$5,422 \pm 0,004$	$41,09 \pm 0,02$
$\text{Pr}_2\text{Vi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	Ромбическая, перовскит	1201 ± 2	$5,403 \pm 0,003$	$5,425 \pm 0,004$	$40,97 \pm 0,02$
$\text{Nd}_2\text{Vi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	Ромбическая, перовскит	1199 ± 2	$5,380 \pm 0,004$	$5,436 \pm 0,005$	$40,99 \pm 0,02$
$\text{Sm}_2\text{Vi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	Ромбическая, перовскит	1190 ± 2	$5,399 \pm 0,003$	$5,383 \pm 0,004$	$40,95 \pm 0,02$
$\text{Gd}_2\text{Vi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	Ромбическая, перовскит	$1225,00 \pm 2$	$5,461 \pm 0,003$	$5,443 \pm 0,003$	$41,22 \pm 0,02$
$\text{Gd}_2\text{Vi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	Кубическая, пирохлор	8785 ± 7	$20,634 \pm 0,005$	_____	_____
$\text{Tb}_2\text{Vi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	Кубическая, пирохлор	8719 ± 7	$20,582 \pm 0,005$	_____	_____
$\text{Ho}_2\text{Vi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	Кубическая, пирохлор	8644 ± 8	$20,523 \pm 0,006$	_____	_____
$\text{Er}_2\text{Vi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	Кубическая, пирохлор	8647 ± 9	$20,526 \pm 0,007$	_____	_____
$\text{Yb}_2\text{Vi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	Кубическая, пирохлор	8548 ± 7	$20,447 \pm 0,006$	_____	_____

Результаты ИК-спектроскопических исследований хорошо согласуются с дифракционными исследованиями. ИК-спектры образцов $\text{Ln}_2\text{Vi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) (Рис. 2.22), которые, согласно данным РФ, имеют

структурный тип слоистого перовскита $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, идентичны, что указывает на их изоструктурность.

2. Исследование образцов с помощью метода инфракрасной спектроскопии соединений состава $\text{Ln}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$

Результаты ИК-спектроскопических исследований хорошо согласуются с дифракционными исследованиями. ИК-спектры образцов $\text{Ln}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) (Рис. 5), которые, согласно данным РФ, имеют структурный тип слоистого перовскита $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, идентичны, что указывает на их изоструктурность.

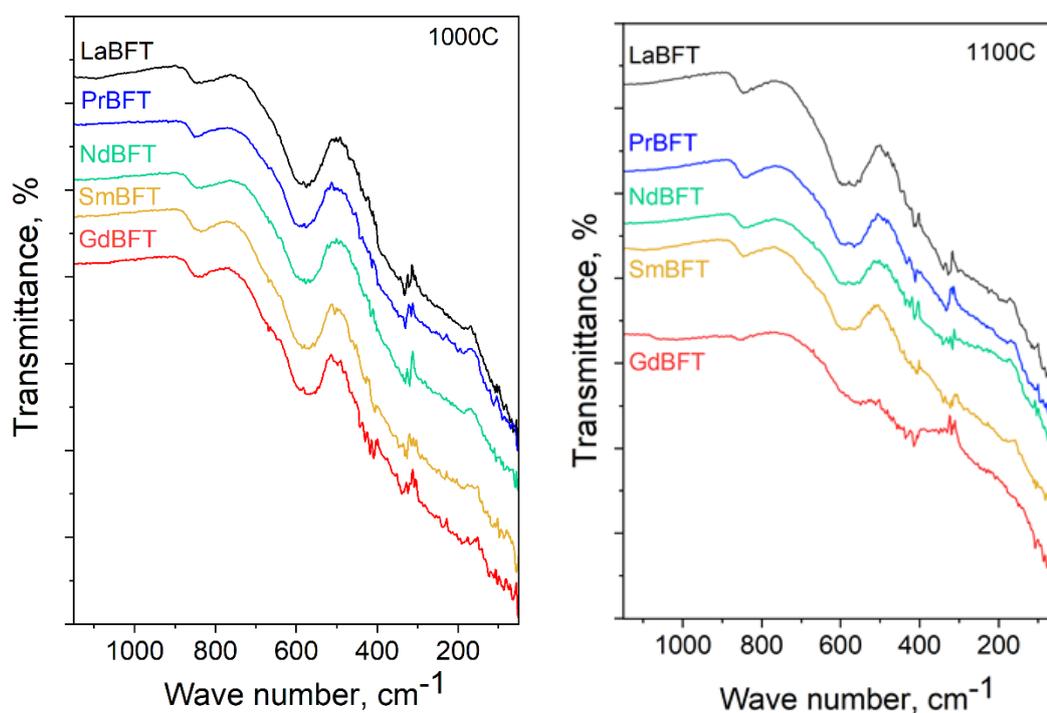


Рисунок 5. ИК-спектры образцов $\text{Ln}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$).

В ИК-спектрах слоистых перовскитов фаз Ауривиллиуса область $740\text{-}820\text{ cm}^{-1}$, характерная для симметричных и антисимметричных колебаний апикальных и экваториальных атомов кислорода в октаэдрах MO_6 ; а область $600\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ – области деформационных колебаний октаэдров пакета MO_6 и блоков $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ [5].

Таким образом, в ИК-спектрах ферротитанатов висмута лантаноида полосы поглощения в диапазоне $\sim 850\text{-}600\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к симметричным антисимметричным колебаниям связи Me-O в октаэдре MeO_6 (Me = Ti (IV), Fe (III)) [6].

В длинноволновой области $200\text{-}400\text{ см}^{-1}$ полосы поглощения могут быть отнесены к деформационным колебаниям связи MeO в октаэдрических полиэдрах и деформационным колебаниям группировок $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$.

ИК-спектры образцов, содержащих тяжелые лантаноиды (Ln = Tb, Ho, Er, Yb) (Рис. 6) по своему виду мало отличаются от ИК-спектров фаз ферротитанатов висмута лантаноида.

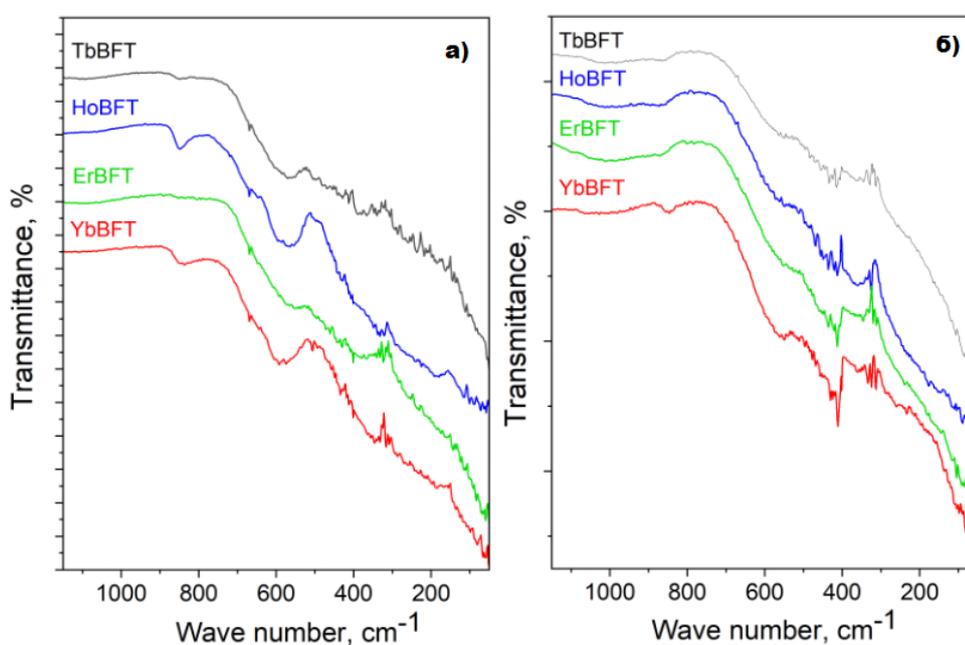


Рисунок 6. ИК-спектры образцов $\text{Ln}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ (Ln = Tb, Ho, Er, Yb) при 1000°C (а) и 1100°C (б).

Это объясняется тем, что практически все образцы являются двухфазными и одной из фаз является фаза слоистого перовскита, поэтому, очевидно, что характерные для этой фазы полосы поглощения должны проявляться в ИК-спектрах. Кроме того, фрагментом кристаллической структуры пирохлора также, как структуры перовскита, являются октаэдрические полиэдры MeO_6 , а колебания связи Me-O в октаэдрах MeO_6

проявляются в виде полос поглощения в ИК-спектрах в диапазоне частот 550-850 см^{-1} .

В ИК-спектре гомогенного образца $\text{Er}_2\text{V}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ отсутствует полоса поглощения в области 850 см^{-1} . Известно, что с ростом радиуса А в структуре пирохлора $\text{A}_2\text{V}_2\text{O}_7$ постепенно исчезает самая высокочастотная полоса. Это связано с тем, что с увеличением радиуса А-иона возрастает длина связи MeO в октаэдре, что сопровождается понижением частоты колебательных мод, обусловленных колебаниями ионов в октаэдрах MeO_6 [7].

На формирование полосы в области 540 см^{-1} в соединениях со структурой пирохлора $\text{A}_2\text{V}_2\text{O}_7$ сильно влияет изменение атомной массы катиона В [8,9]. В ИК-спектрах, полученных нами, максимум такой полосы по значению волнового числа непостоянен и не наблюдается закономерности смещения данной полосы. Это еще раз подтверждает результаты РФА, свидетельствующие о негомогенности данных образцов, и, как следствие этого, немонотонного изменения количества катионов Ti (IV) и Fe (III) в позиции В в фазе пирохлора.

3. Рассмотрение и проведение дифференциального термического анализа синтезированных соединений

Процесс взаимодействия исходных веществ и происходящие изменения в полученных образцах изучали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с использованием термоанализатора «SDT Q-600» (TA Instruments, США) (Pt/PtRh-термопара, материал тиглей – платина) (Рис. 7)



Рисунок. 7. Термоанализатор TA Instruments SDT Q-600.

Анализ проводили в атмосфере воздуха в диапазоне температур 20 – 1000°C. Скорость изменения температуры составляла $v = 10^\circ/\text{мин}$.

Исследование влияния катионов лантаноидов подрешётки Вi фаз LnBFT на температурах Кюри методом ДТА показало, что слоистая перовскитная структура в случае Ln = La, Pr, Nd, Sm претерпевает несколько полиморфных превращений, а фазовые переходы, выявленные в структурах пирохлорного типа Ln = Gd, Tb, Yb, Er, Ho, относятся к типу «порядок – беспорядок».

На всех кривых ДТА выявлены термические эффекты, характеризующие обратимые структурные изменения (Рис. 8). Если у фазы $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ сегнетоэлектрический фазовый переход проявляется при 749,6°C (при нагревании) и 740,6°C (при охлаждении), то замена 40% позиций висмута лантаном приводит к резкому повышению температуры фазового перехода: 1008°C (нагревание) и 911°C (охлаждение).

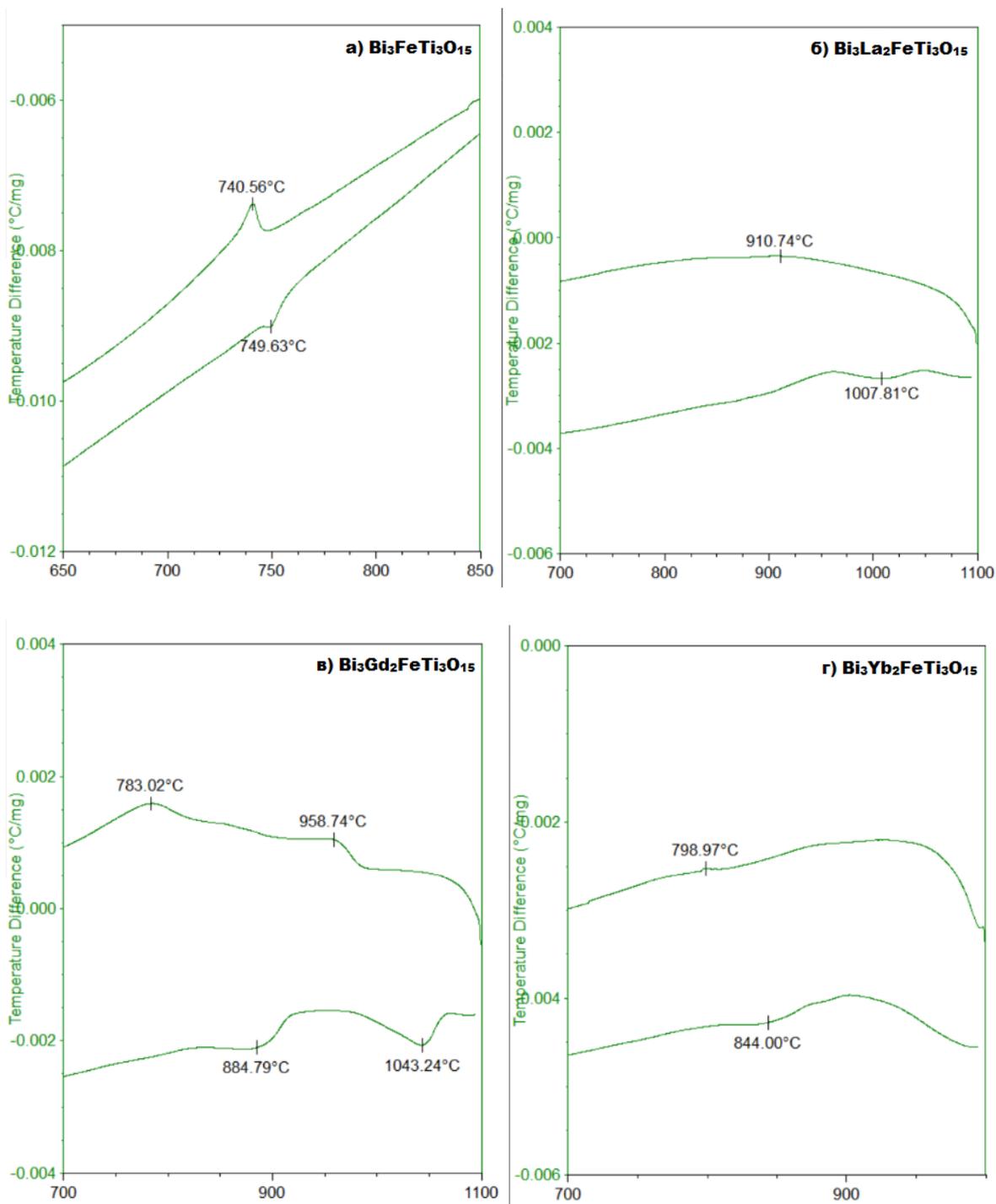


Рисунок 8. ДТА кривые образцов состава: а) $\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$; б) $\text{La}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$; в) $\text{Gd}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$; г) $\text{Yb}_2\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$.

Несмотря на то, что в этом образце ($\text{Ln} = \text{Yb}$) присутствует фаза слоистого перовскита, его содержание настолько мало, что с помощью ДТА сегнетоэлектрический переход этой фазы не фиксируется.

A $Gd_2Bi_3FeTi_3O_{15}$ оттоженный при 1100°C , в котором согласно РФА присутствует и фаза пирохлора и фаза слоистого перовскита, при нагревании подвергается двум структурным переходам: при более высокой температуре – сегнетоэлектрический переход перовскита, а при более низкой температуре проявляется фазовый переход пирохлора, который может быть отнесен к фазовому переходу типа порядок-беспорядок [10].

Список литературы

1. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2-х частях. Часть 1. // Москва. «Мир». 1988. 588 с.
2. Крашенникова О.В. Висмутсодержащие слоистые перовскиты. Получение, строение и физико-химические свойства. (Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук). // Нижний Новгород. 2017. 136 с.
3. Zhou Z. Y. Lanthanum distribution and dielectric properties of $Bi_{3-x}La_xTiNbO_9$ bismuth layer-structured ceramics. // Scripta Materialia. 2006. V. 55. PP. 791-794.
4. Троянчук И.О. Магнитные свойства, ЯМР- и ИК-спектроскопии пирохлоров $A_2Mn_2O_7$ ($A = \text{Se, In, Tl}$, редкоземельный ион). // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. № 7. С. 2129-2133.
5. McCaffrey J.F., McDevitt N.T., Phillipi C.M. Infrared lattice spectra of rare-earth stannate and titanate pyrochlores. // Optical Society of America. 1971. V.61. PP. 209-215.
6. Кочергина Л.М., Поротников Н.В., Кондратов О.И. Анализ колебательных спектров титанатов РЗЭ со структурой пирохлора. // Журнал неорганической химии. 1983. Т.28. № 2. С. 312-318.
7. Кабиров Ю.В., Куприянов М.Ф., Чебанова Е.В. Рентгеноструктурные фазовые переходы кислородо-октаэдрических структур. // Журнал структурной химии. 2009. Т. 50. № 3. С. 492-496.