

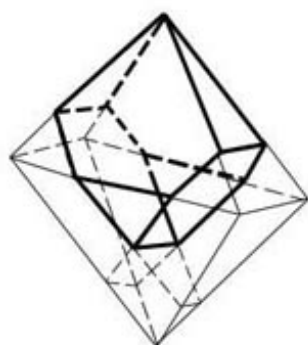
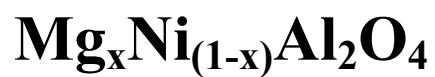
Московский Государственный Университет

им. М. В. Ломоносова

Факультет Наук о Материалах



Синтез шпинели



Отчет студентов

1 курса ФНМ

Макаревича А.М.

Маланина А.Н.

Щелкунова В.А.

Научные руководители:

Жиров А.И.

Вертегел А.А.



МОСКВА

2002

Оглавление

Введение	3
Литературный обзор	4
Экспериментальная часть	6
СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ	6
ПРОВЕРКА СОСТАВА И ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ПРЕКУРСОРОВ	6
ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ОТЖИГ И ОТЖИГ В ПЕЧИ	7
Методы анализа	8
РФА	8
СДО	9
Обсуждение результатов	10
Выводы и пожелания	10
Список литературы	11
Приложение	12

Введение.

В настоящее время остро стоит проблема синтеза материалов с заданными физико-химическими свойствами. В ряде случаев эти свойства очень сильно зависят от выбранного метода синтеза, температурного режима, атмосферы, в которой ведется синтез и т.д. Особенно важны материалы с определенными физическими и химическими свойствами в прецизионной, оптической и ядерной технике.

Целью данной работы является получение серии сложных оксидов с общим составом $(\text{MgO})_x(\text{NiO})_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$), которые иначе можно представить как двойные алюминаты магния-никеля $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$).

Данные сложные оксиды могут использоваться в качестве катализаторов (например, при разложении перекиси водорода, крекинге бутана и реформинге), красивая окраска также позволяет использовать их в качестве красителей. Был синтезирован ряд подобных систем разного состава, после чего полученные образцы исследовались с помощью рентгенофазового анализа и для каждого из них были получены диаграммы спектров отражения.

Получение $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ путем прямого отжига оксидов магния, никеля и алюминия затруднительно, из-за необходимости использования высоких температур ($\sim 1300^\circ\text{C}$), и низкоэффективно, так как растворимость, например, NiO в Al_2O_3 не превышает 0,5%(мол). Поэтому в качестве синтеза был выбран метод спекания никель-(магний-)аммонийных шенитов с алюмокалиевыми квасцами в необходимых соотношениях.

Литературный обзор.

Термин «шпинельная структура» происходит от названия минерала $MgAl_2O_4$, который кристаллизуется в кубической системе. Структура шпинели была впервые изучена Брэггом и Нишикава, ее элементарная ячейка содержит восемь «молекул» AB_2O_4 . Относительно большие ионы кислорода образуют гранецентрированную кубическую решетку. В такой плотно упакованной кубической структуре существуют два вида пустот (мест): тетраэдрические и октаэдрические, окружение которых состоит из четырех и шести ионов кислорода соответственно. На каждые 32 атома кислорода с плотнейшей упаковкой приходится 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты, но в пространственной группе шпинели существуют эквивалентные позиции только для 8 атомов с тетраэдрической и 16 атомов с октаэдрической координацией. Поэтому было бы естественно в тетраэдрические позиции поместить атомы А, а в октаэдрические – атомы В. Шпинели MA_2O_4 , где $M = Mg, Fe, Co, Mn$ или Zn , имеют именно такую структуру, но у некоторых шпинелей атомы А и В расположены по-другому. В таких структурах восемь тетраэдрических позиций заняты не атомами А, а половиной атомов В; остальная половина атомов В вместе с атомами А статистически размещена по 16 октаэдрическим позициям. Такие «обращенные» шпинели обычно обозначают формулой $B(AB)O_4$, чтобы отличить их от шпинелей первого типа AB_2O_4 .

Тип шпинели характеризуется параметром λ , который равен доле атомов В, находящихся в тетраэдрических пустотах; в некоторых работах используется степень инверсии y ($=2\lambda$). Для обычной шпинели $\lambda = 0$, для обращенной $\lambda = 1/2$.

Параметр λ может иметь и промежуточные значения, и для данной шпинели не обязательно постоянен, а в некоторых случаях может меняться при соответствующей термической обработке.

Единственным «обращенным» алюминатом является шпинель двухвалентного никеля, ибо из всех других вышеупомянутых двухзарядных ионов Ni^{2+} имеет наибольший избыток энергии стабилизации в октаэдрических позициях. Классический расчет энергии решетки для $NiAl_2O_4$ показывает, что структура нормальной шпинели должна быть на ~ 105 кДж/моль более устойчива, чем обращенная, так что стабилизация кристаллическим полем октаэдрического Ni^{2+} почти компенсирует эту разность. В действительности структура $NiAl_2O_4$ очень близка к неупорядоченной, для которой $\lambda = 0,33$. То есть структура $NiAl_2O_4$ может быть представлена, как $[Al_{0,66}Ni_{0,34}]_{тетр}[Ni_{0,66}Al_{1,34}]_{окт}O_4$.

Для описания структуры удобно разделить элементарный куб с ребром a на восемь октантов с ребрами, равными $1/2a$. Анионы (ионы кислорода) размещаются одинаково во всех октантах. Каждый октант содержит четыре аниона, которые образуют тетраэдр. Ребро гранецентрированного куба, образованного ионами кислорода, равно $1/2a$. Октанты в элементарной ячейке, которые имеют только одно общее ребро, в отношении расположения

катионов идентичны. В смежном октанте центральное место ионом металла не занято, но половина угловых мест заполнена. Четыре иона металла располагаются на четырех пространственных диагоналях в положениях, аналогичных, но противоположных (относительно центра куба) положениям ионов кислорода, то есть на расстояниях, равных одной четверти длины диагонали от вершины куба. Поэтому кислород и «октаэдрические» ионы металла в этом октанте образуют куб с ребром $\frac{1}{4}a$.

Окружение иона, находящегося в тетраэдрическом узле, другими ионами имеет строго кубическую симметрию. Этого нельзя сказать об окружении иона в октаэдрическом узле. Окружение «октаэдрических» ионов в идеальной решетке имеет кубическую симметрию в отношении ионов кислорода и не имеет такой симметрии в отношении ближайших ионов металла, что демонстрирует рис. 1.

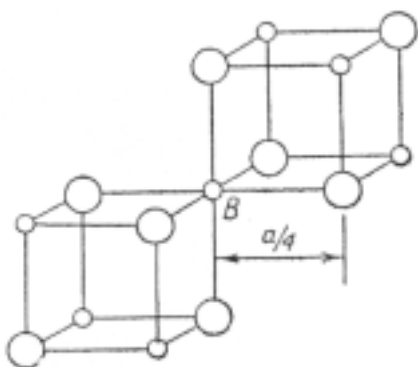


Рис. 1. Ближайшее окружение катиона, находящегося в октаэдрическом узле шпинельной структуры.

Большие кружки - ионы кислорода, малые кружки - ионы металла в октаэдрических узлах.

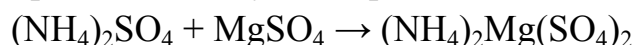
Экспериментальная часть.

Синтез $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ был произведен в несколько стадий:

Синтез прекурсоров.

➤ Получение магний-амонийного шенита.

Магний-аммонийный шенит $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получали смешиванием насыщенных растворов, содержащих стехиометрические количества сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и сульфата никеля MgSO_4 . В растворе протекала следующая реакция:

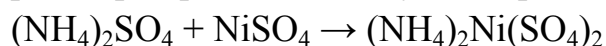


Поскольку растворимость шенита меньше, чем растворимость сульфатов магния и аммония, при охлаждении из раствора выпадает белый осадок шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вследствие стехиометричности взятых растворов сульфатов никеля и аммония, выпадающий шенит получается достаточно чистым. Осадок отфильтровали на воронке Бюхнера, после чего кристаллы были оставлены на воздухе для высушивания. Выход продукта от теоретически возможного составил $\sim 77\%$.

➤ Получение никель-аммонийного шенита.

Никель-аммонийный шенит $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ был получен аналогичным образом:

Были смешаны насыщенные растворы, содержащие стехиометрические количества сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и сульфата никеля NiSO_4 . В растворе протекала следующая реакция:

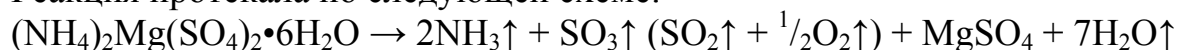


Выход продукта от теоретически возможного составил $\sim 62\%$.

Проверка состава и гомогенизация прекурсоров.

После получения и просушивания реактивов было произведено изучение состава полученных веществ, так как реальный состав веществ мог отличаться от теоретического. Для этого реактивы были подвергнуты термическому разложению при достаточно высокой температуре. Для этого были взяты навески двойных сульфатов магния-аммония и никеля-аммония. (табл. 2). После чего тигли с веществами были помещены в печь при температуре $\sim 950^\circ\text{C}$. Вещества отжигались в печи до тех пор, пока масса тиглей не перестала изменяться. После чего по измеренной массе был рассчитан состав солей. Результаты приведены в таблице.

Реакция протекала по следующей схеме:

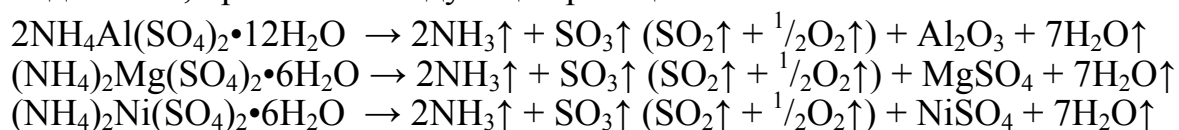




Гомогенизацию прекурсоров осуществляли методом механического диспергирования (растирания в ступке).

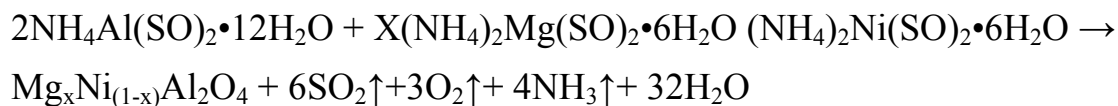
Предварительный отжиг и отжиг в печи.

Было приготовлено шесть смесей $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ (см таб.). Затем было произведено их первичное разложение на газовой и воздуходувной горелках (предварительный отжиг). По всей видимости, протекали следующие реакции:



Реакция осуществлялась до прекращения выделения газа. Данный процесс был осуществлен для уменьшения вредного воздействия выделяющихся газов на печь.

После этого полученные смеси в течение 2 часов отжигались в печи при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$. Суммарный процесс можно описать следующим уравнением:



Где x равнялся 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1 соответственно.

В результате было получено шесть мелкодисперсных порошков с составами: MgAl_2O_4 , $\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$, NiAl_2O_4 . Цвета веществ плавно изменялись от белого у MgAl_2O_4 до небесно-голубого у $\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$, причем цвет NiAl_2O_4 – серо-зеленоватый. (См. спектр.)

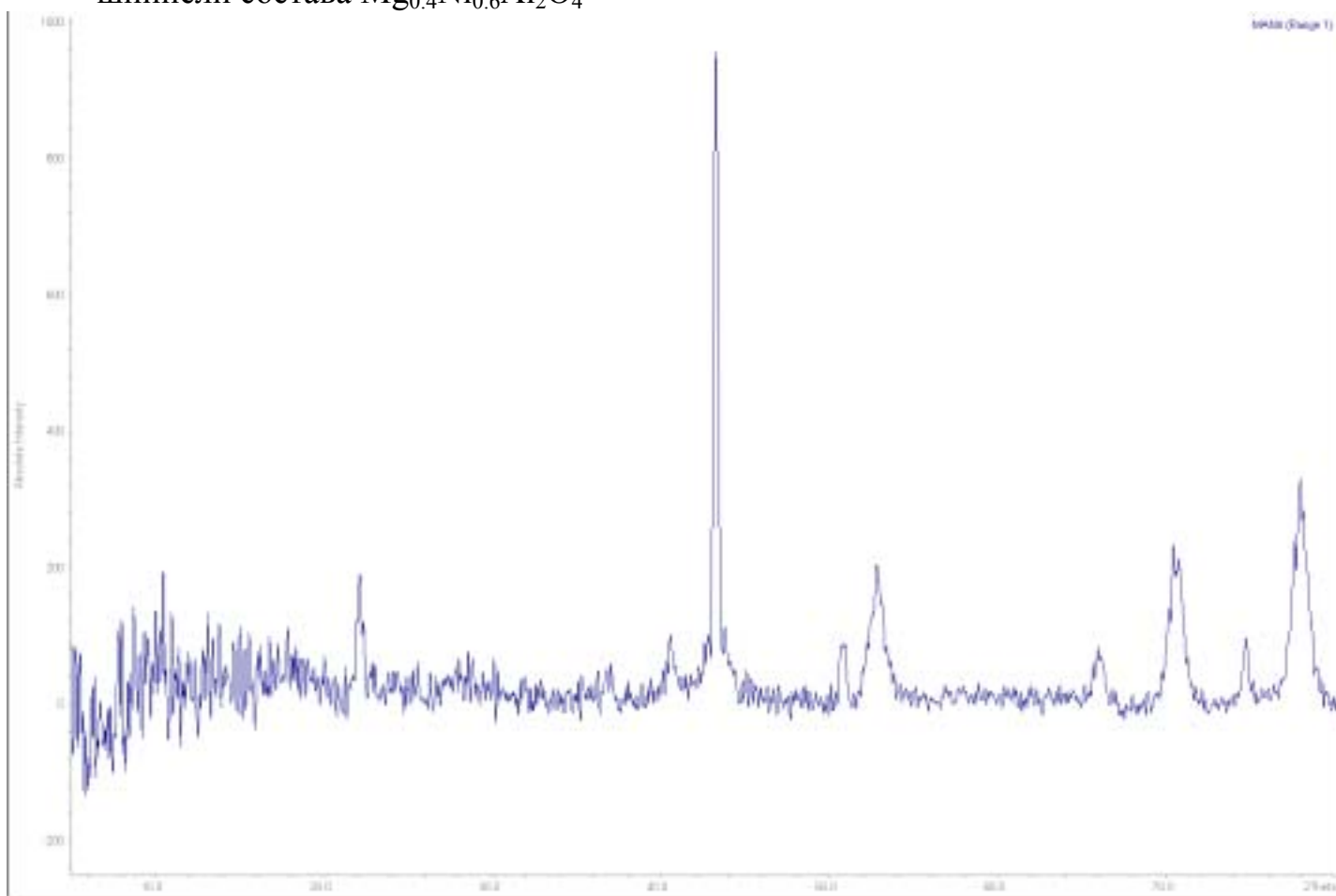
Результаты приведены в таблице. Выход от теоретически возможного составил $\sim 70\%$.

Методы анализа.

Все полученные образцы шпинелей были подвергнуты рентгенофазовому анализу (РФА). Также для каждого образца были получены диаграммы спектров отражения (СДО). Анализ полученных данных позволил многое узнать об итогах проделанной работы.

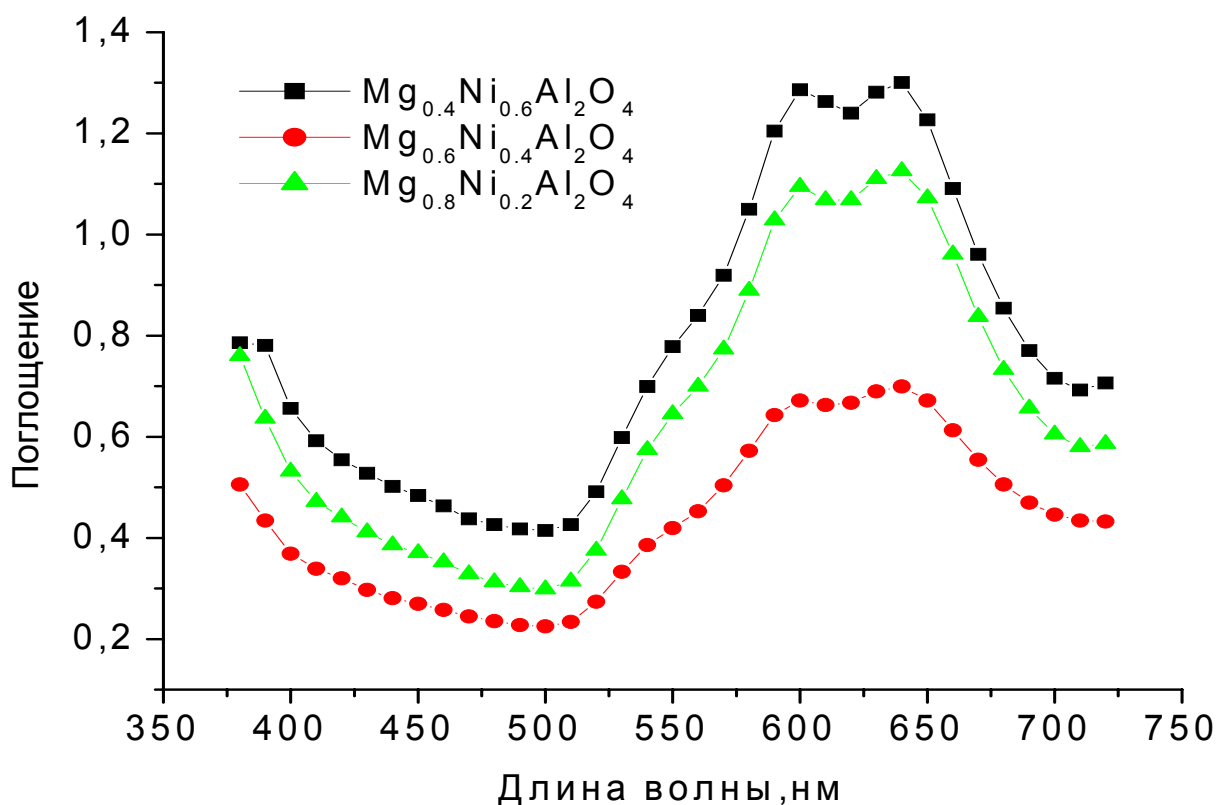
РФА.

Ниже приведена диаграмма рентгенофазового анализа для образца шпинели состава $\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_4$



По диаграмме видно, что пики в достаточной степени ярко выраженные (не считая шумов при малых углах). Это позволяет с большой определенностью сказать о достаточной степени гомофазности полученного вещества.

СДО.



Как видно из приведенной выше диаграммы спектров отражения трех из шести полученных образцов, максимумы поглощения соответствуют диапазону волн 600 - 650 нм (красная область). Другими словами максимумы отражения этих шпинелей приходятся на сине-голубую область видимого спектра. Также видно, что интенсивность отражения возрастает при увеличении в шпинельной структуре количества атомов никеля, чем оно больше, тем интенсивнее цвет.

Обсуждение результатов

Спектры отражения для образцов были сняты на дифрактометре ДРОН-3М. С помощью них было подтверждено наличие необходимой фазы. Данные РФА показали, что в ряде случаев получены однофазные образцы. Однофазность образцов также подтвердились данными спектрального анализа (см. приложение 1). Соответственно, использованный нами способ синтеза указанного твердого раствора вполне пригоден для получения тонкодисперсных шпинелей необходимого состава.

Цвет образцов менялся от белого (MgAl_2O_4) до небесно-голубого ($\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$), причем цвет NiAl_2O_4 – серо-зеленоватый. Очевидно, это связано с изменением концентрации оксида никеля и магния (т.к. цвет образца, не содержащего оксида магния, нарушил полученную ранее цветовую зависимость).

Выводы и пожелания:

- ☉ Методом механической гомогенизации с последующим отжигом было получено шесть образцов шпинелей с составами: MgAl_2O_4 , $\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$, NiAl_2O_4 .
- ☉ Был проведен их рентгенофазовый анализ и установлено существование чистой фазы шпинели.
- ☉ Для каждого образца были получены диаграммы спектров отражения и выяснена зависимость цвета фазы от ее состава.
- ☉ В ходе синтеза было затрачено:
 - 22.1 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
 - 18.3 г $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$,
 - 21.5 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
 - 35.6 г $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
 - Химический стакан.
 - Лодочка.
 - Два тигля.
- ☉ Было получено:
 - 14.6 г $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$,
 - 11.2 г $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$,
 - 0.60 г MgAl_2O_4 ,
 - 0.41 г $\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$,
 - 0.50 г $\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$,
 - 0.57 г $\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$,

0.45 г $\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$,
0.64 г NiAl_2O_4

Заинтересовавшимся нашей работой исследователям, пожелавшим продолжить начатую нами работу, рекомендуем подробнее исследовать область составов $x = 0 \div 0.2$, т.к. именно там нами ожидается пик интенсивности окраски шпинели.

Список литературы

1. А. Вест. Химия твердого тела (под редакцией Ю.Д. Третьякова).
2. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. 1985, выпуск 5, двойные системы, часть 1.
3. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие / Под редакцией В.П.Зломанова. Издательство МГУ, 1994.
4. А. Уэллс. Структурная неорганическая химия. Издательство «Мир», 1987.
5. Л.М. Ковба. Рентгенография в неорганической химии. Издательство МГУ, 1991.
6. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.: Учеб. Пособие для вузов. - 3-е изд. Доп. И перераб. - М.: МИСИС, 1994.
7. Синтез алюмината никеля NiAl_2O_4 Кузнецов А., Медведева С.,ФНМ, 2001г.

Приложение.

Таблица 0 (получено 6 шпинелей).

№ образца	x	Формула	Цвет
1	0	NiAl_2O_4	
2	0.2	$\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$	
3	0.4	$\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_4$	
4	0.6	$\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$	
5	0.8	$\text{Mg}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$	
6	1.0	MgAl_2O_4	

Таблица 1 (растворимости веществ в воде), (г сухого вещества на 100г раствора).

	0	10	20	30	40	50	60	80	100
NiSO_4	28,04	33,16	38,4	44,09	44,09	52,91	56,99	66,94	-
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	23,8	25,1	26,6	-	31,4	-	87,1	42,2	47,1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	41,4	42,2	43,0	-	44,8	-	46,8	48,8	50,8
$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	2,09	4,99	7,74	10,94	14,88	20,09	26,70	-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$	1,0	4,0	6,5	9,23	12,01	14,89	17,0	20,0 ⁽⁷⁰⁾	-

Таблица 2. (Определения количества кристаллизационной воды).

Взятое вещество	Масса навеска вещества (г)	Масса после прокаливании (г)	Рассчитанное количество воды в веществе
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot X \text{H}_2\text{O}$	1,0	0,188	X=6,22
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot Y \text{H}_2\text{O}$	1,0	0,326	Y=6,45
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot Z \text{H}_2\text{O}$	1,0	0,112	Z=12,1

Таблица 3а. (навески прекурсоров).

	MgAl_2O_4	$\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$	$\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0	0,2647	0,5061
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,2667	0,9666	0,6930
$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	3,1848	3,0379	2,9040

Таблица 3б. (навески прекурсоров).

	$\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	$\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$	NiAl_2O_4
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$	0,7271	0,9302	1,1174
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$	0,4425	0,2123	0
$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \bullet 12\text{H}_2\text{O}$	2,7814	2,6687	2,5648