

Московский Государственный Университет

им. М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму:

«Получение шпинели состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ »

Выполнен студентами 1 курса:

Степук А.А. Коваленко А.А.

Руководители:

Коренев Ю.М.

Баранов А.И.

Москва, 2004 г.

Оглавление:

1. Введение. Цели работы.	3
2. Литературный обзор	4
3. Синтез прекурсоров	7
4. Синтез методом сплавления	8
5. Метод соосаждения	9
6. Приложения	10
7. Выводы	12

Цели работы:

- 1) Приобретение навыков работы в химической лаборатории.
- 2) Овладение методами синтеза тройных систем $\text{MgO-NiO-Al}_2\text{O}_3$.
- 3) Ознакомление с методом рентгенофазового анализа.
- 4) Приобретение навыков вычисления параметров решетки по данным РФА.
- 5) Наблюдение изменения окраски шпинели $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ в зависимости от x .
- 6) Исследование возможности перехода никеля в тетраэдрические позиции при введении в систему избыточного количества оксида алюминия.

Введение.

В настоящее время остро стоит проблема синтеза материалов с заданными физико-химическими свойствами. В ряде случаев эти свойства очень сильно зависят от выбранного химической пердыстории, температурного режима и атмосферы, в которой ведется синтез и т.д. Особенно важны материалы с определенными физическими и химическими свойствами. Такие шпинели могут использоваться в качестве катализаторов (например, при разложении перекиси водорода, крекинге бутана и реформинге), красивая окраска также позволяет использовать их в качестве красителей. 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 (1300°C). Поэтому, для получения исходной хорошей гомогенизации катионов, использовались 2 метода синтеза $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, а именно:

- сплавление предварительно полученных квасцов и шенитов;
- метод соосаждения.

Литературный обзор.

Название, вероятно, происходит от лат. “спинелла” — маленький шип, что связано с октаэдрической формой кристаллов.

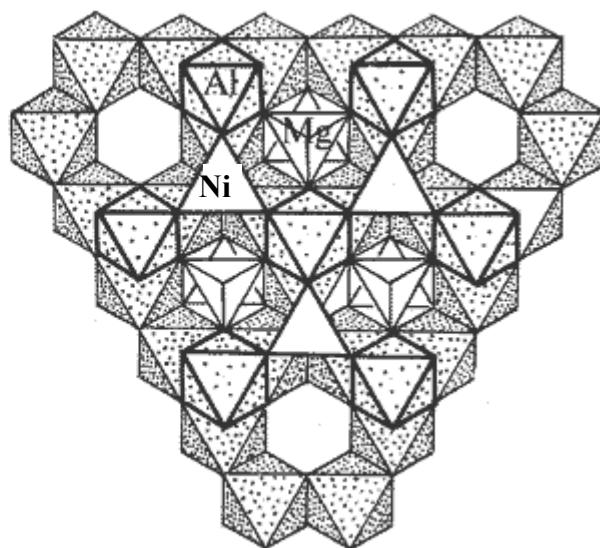
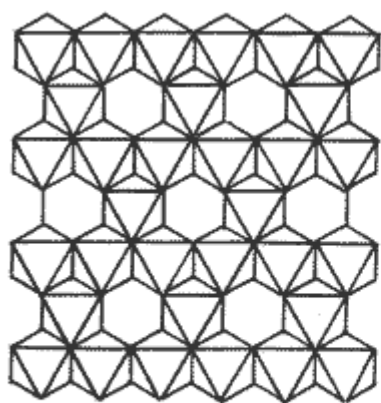
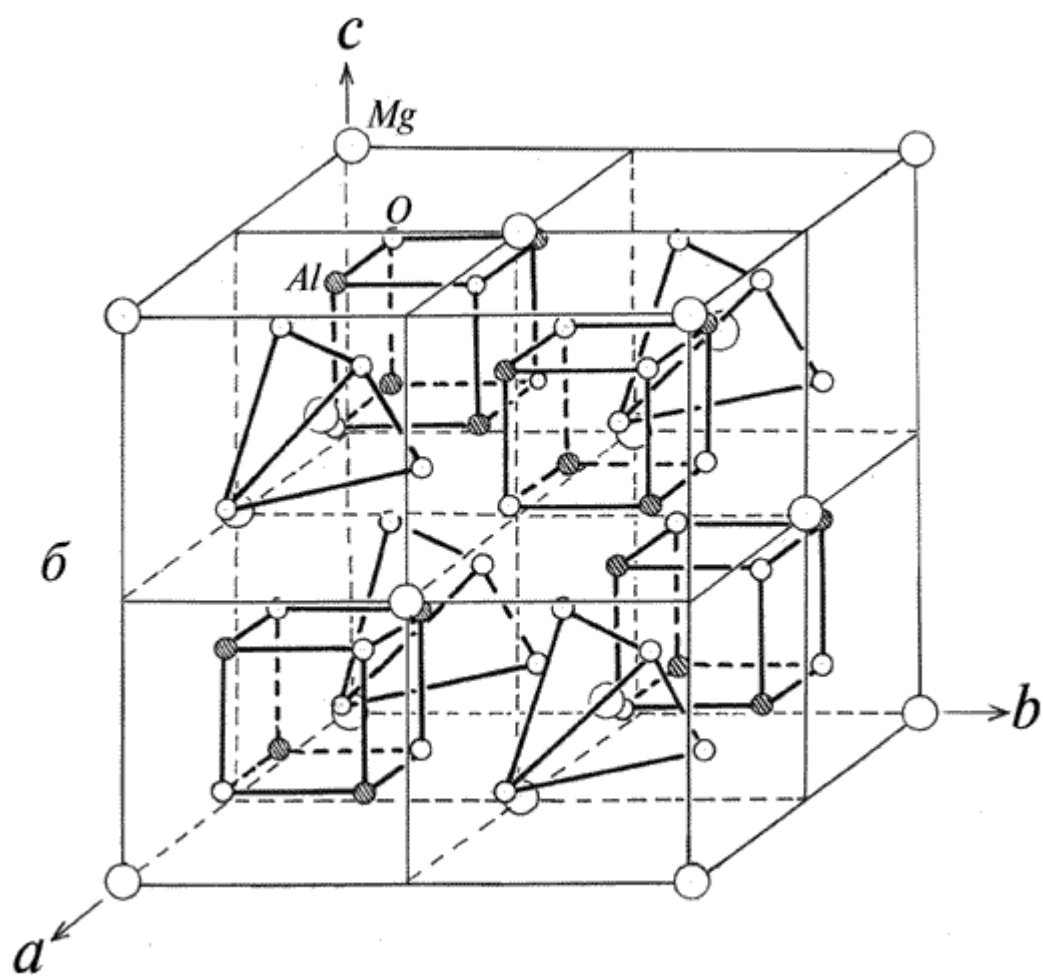
Термин «шпинельная структура» происходит от названия минерала MgAl_2O_4 (AB_2O_4), кристаллическая решетка которого имеет форму куба. Встречается преимущественно в форме октаэдрических кристаллов (другие простые формы редки) обычно небольших размеров. Характерны двойники срастания по $\{111\}$ — по шпинелевому закону. Менее распространены изометрические зерна и зернистые агрегаты. У реальных кристаллов шпинели обычно наиболее развита одна или пара противоположных граней октаэдра. При этом шпинелевые двойники приобретают характерный треугольно-пластинчатый облик с раздвоенными (входящими) углами. Структура шпинели была впервые изучена Брэггом и Нишикава, ее элементарная ячейка содержит 32 атома кислорода 8 атомов магния и 16 атомов алюминия. 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 приходятся 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты. В пространственной группе шпинели существуют эквивалентные позиции только для 8 атомов с тетраэдрической и 16 атомов с октаэдрической координацией.

В таких структурах восемь тетраэдрических позиций заняты не атомами А, а половиной атомов катионов идентичны. В смежном октанте центральное место ионом металла не занято, но половина угловых мест заполнена. Четыре иона В располагаются в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке).

В структуре шпинели существует трехслойная плотнейшая упаковка атомов кислорода. Характер заполнения половины октаэдрических и $1/8$ тетраэдрических пустот этой упаковки атомами В и А соответственно приводит к тому, что элементарная ячейка минерала оказывается составленной из восьми малых F-кубов. Длина ребра элементарной ячейки составляет около 0,8 нм.

Акцентируя внимание на мотиве заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот кубической плотнейшей упаковки из атомов кислорода, легко обнаружить перпендикулярные осям 3-го порядка октаэдрические слои (111), заполненные атомами Al по "шпинелевому" закону (заполнены $3/4$ октаэдрических пустот) и чередующиеся с антишпинелевыми слоями (заполнена $1/4$ октаэдрических пустот), что подтверждает соотношение $\text{Al}:\text{O} = 1:2$ в химической формуле соединения. При этом одиночные Al-октаэдры "антишпинелевого" слоя садятся на треугольные "посадочные площадки", образованные ребрами трех Al-октаэдров предыдущего шпинелевого слоя.

Тройки же ребер верхней грани одиночных октаэдров являются также общими с ребрами троек Al-октаэдров, но уже следующего шпинелевого слоя. Таким образом, два ближайших шпинелевых слоя оказываются связанными точками инверсии, совпадающими с центрами одиночных октаэдров антишпинелевого слоя. Основаниями Mg-ортотетраэдров, расположенных в антишпинелевых слоях, служат треугольные грани пустых октаэдров из шпинелевого слоя. Вершины тетраэдров, противоположные их основаниям, являются общими для трех Al-октаэдров выше- и нижележащих шпинелевых слоев. Таким образом, пустой октаэдр шпинелевого слоя оказывается между антипараллельными гранями двух Mg-тетраэдров, связанных один с другим второй системой центров инверсии, расположенных в этих пустых октаэдрах. Ближайшие друг к другу шпинелевые слои смещены косорасположенной к ним трансляцией, являющейся ребром примитивного ромбоэдра - ребром основной ячейки гранецентрированного куба. Пространственная схема пересечения пустот очень сложна. Пересечение слоёв катионов цепочками октаэдров происходит в направлениях $\{110\}$. Связи в структуре шпинели смешанные, ионно-ковалентные. В проекции полиэдрической модели структуры шпинели на плоскость (111), перпендикулярную оси 3-го порядка, хорошо видны зеркальные плоскости симметрии, пересекающиеся вдоль этой оси. В итоге обнаруживается пространственной группы, являющаяся в данном случае подгруппой кубической пространственной группы.

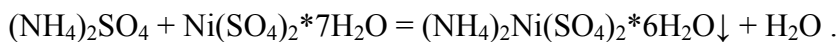
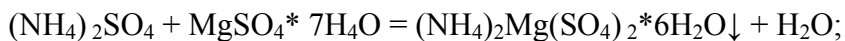


[Получение прекурсоров.](#)

Продукт	Исходные вещества		Раствори- мость, г (на 100 мл воды при 70 °С)	Масса продукта, г	Выход, г (теоретич.) *	Выход, г (практич.)	Выход, %
(NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ * 6H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄	13,21г	90,6	20,0	19,68	16,25	83
	MgSO ₄ * 7H ₂ O	7,08г	59,2				
(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ * 6H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄	6,63г	90,6	20,0	19,51	15,6	79
	NiSO ₄ * 7H ₂ O	14,13г	61,0				

*-с учетом растворимости шенитов.

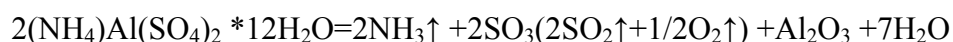
Насыщенные водные растворы , нагретые до полного растворения солей, слили и медленно охладили. Полученный осадок отфильтровали на вакуумном фильтре и высушили на воздухе. Выход составил 72%.



Алюмоаммонийные квасцы ((NH₄)Al(SO₄)₂·12H₂O) имелись в наличии.

1 способ (сплавление предварительно полученных квасцов и шенитов)

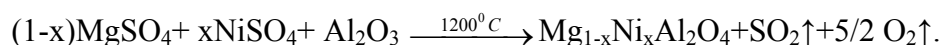
Для каждого образца взяли полученные шениты $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и квасцы $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в соответствующих молярных соотношениях. Далее смесь сухих веществ прокаливали на горелке до тех пор, пока не перестала испаряться кристаллическая вода. После чего порошок был перетёрт в ступке и прокаливался в корундовом тигле на воздуходувной горелке до прекращения выделения газа.



	0,2	0,25	0,3	0,35	0,5	0,75
$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}), \text{ г}$	1.935	1.787	1.652	0.756	1.283	0.544
$m((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}), \text{ г}$	0.531	0.654	0.771	0.446	1.239	1.791
$m((\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}), \text{ г}$	6.316	6.239	6.172	2.936	5.906	5.702

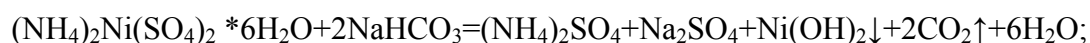
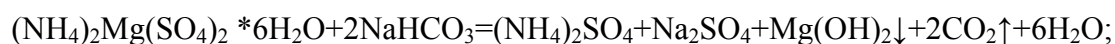
После прокаливания смесь приобрела светло-серый оттенок.

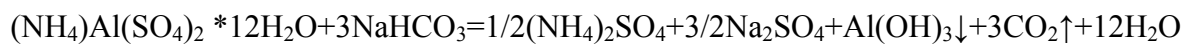
Все полученные порошки подверглись отжигу при $T=1200^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Выход составил 80% от теоретически возможного.



2 способ (метод соосаждения)

Полученные прекурсоры были смешаны между собой в стехиометрических соотношениях, после этого к ним был добавлен гидрокарбонат натрия в 10%-ом избытке. Смесь тщательно перетерли в ступке. Затем ее небольшими порциями всыпали в кипящую воду (1 литр), предварительно поставив стакан с водой на магнитную мешалку.

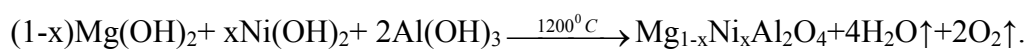




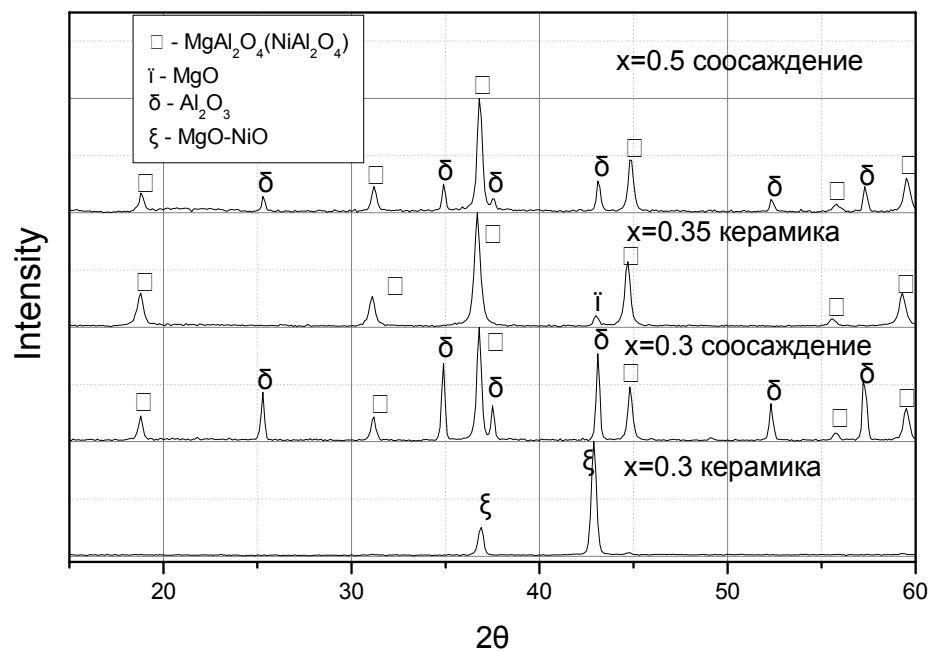
Далее стакан охладили. Дождались выпадения осадка и декантировали слой жидкости. После этого несколько раз промыли осадок дистиллированной водой. Сливаемую жидкость проверяли на наличие ионов SO_4^{2-} : приливали к ней раствор нитрата бария.

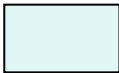
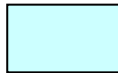


Получившийся осадок отфильтровали на бумажном фильтре, высушили в сушильном шкафу, а затем отожгли в печи при $T=1200^\circ\text{C}$ в течение 2 часов.



	0,3	0,5
$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	1,93	1,78
$m((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	0,53	0,65
$m((\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$	6,31	6,239
$m(\text{NaHCO}_3)$	4,88	4,88



Метод	Сплавление						Соосаждение	
X=?	0,2	0,25	0,3	0,35	0,5	0,8	0,3	0,5
Цвет								
РФА	нет	нет	Предп., твёрдый расплав MgO-NiO	+ MgO	нет	нет	+ Al_2O_3	+ Al_2O_3
a	-	-	-	8,039 Å	-	-	8,042 Å	8,056 Å

Выводы

- была синтезирована система оксидов $\text{NiO-MgO-Al}_2\text{O}_3$
- свойства системы оказались весьма схожи с предсказуемыми
- был освоен ряд методов, пригодных для синтеза многих подобных соединений
- вещества были исследованы при помощи рентгенофазового
- было экспериментально установлено и показано, что на отрезке значений X от 0 до 1 система принимает цвета от белого до небесно – лазурного
- была установлена зависимость насыщенности цвета системы
- было установлено, что метод соосаждения является лучшим для синтеза искомого вещества, по сравнению с методом сплавления.

Список литературы

1. Справочник химика. (Второе издание). "Химия", Москва, Ленинград, 1965.
2. Справочник по растворимости. т. 1 (книга 1 и 2), Издательство АН СССР, Москва, Ленинград, 1962.
3. Практикум по неорганической химии (под ред. В. П. Зломанова), изд-во МГУ, 1994.
4. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические вещества (руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов). Москва, "Химия", 1974.
5. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов (справочник), "Наука", Ленинград.
6. Уэллс А. Структурная неорганическая химия, "Мир", Москва, 1987, т. 1
7. Руководство по неорганическому синтезу (под ред. Г. Брауэра), "Мир", Москва, 1985. т. 5.
8. Вест А. Химия твердого тела, изд-во "Мир", 1988.
9. М. П. Шаскольская: "Кристаллография" М. "Высшая школа" 1977. С. 388