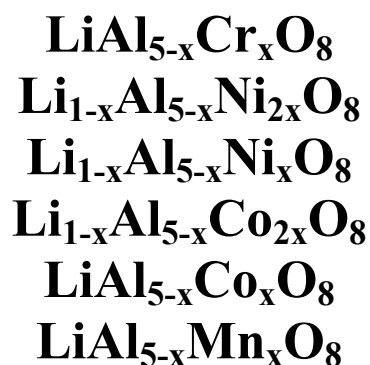


ОТЧЕТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ ПРАКТИКУМУ

Синтез шпинелей состава:



Выполнили студенты 1 курса ФНМ
Кушнир А.Е, Пыхова А.Д;
Научные руководители
А.И.Жиров, Д.Д.Зайцев

Москва

2007 г.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	4
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	7
Синтез чистого вещества LiAl_5O_8	7
Синтез №1	7
Синтез №2	7
Допирование LiAl_5O_8	8
$\text{LiAl}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$	8
$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_8$	8
$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_8$	8
$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_8$	9
$\text{LiAl}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$	9
$\text{LiAl}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$	9
Бумажный синтез	9
Методы анализа	10
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	11
Визуальный анализ синтезированных образцов	11
$\text{LiAl}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$	11
$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_8$	11
$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_8$	11
$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_8$	12
$\text{LiAl}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$	12
$\text{LiAl}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$	12
Анализ спектров диффузного отражения	13
Результаты рентгенофазового анализа	16
ВЫВОДЫ	17
ПОЖЕЛАНИЯ	18
БЛАГОДАРНОСТИ	18
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	18
ПРИЛОЖЕНИЯ	19

Введение

Основными целями данной работы стали приобретение основных навыков практической работы в процессе получения и исследования твердых растворов оксидов хрома, никеля, кобальта и марганца в алюминате лития LiAl_5O_8 со структурой шпинели.

Основной задачей нашей работы было получение по возможности однофазных образцов системы оксидов и изучение строения и некоторых свойств этих веществ, в особенности цвета образующихся соединений при варьировании соотношений катионов в соединении.

Существует несколько способов получения твердых растворов. В нашей работе использовался высокотемпературный твердофазный синтез, смеси для последующего спекания были приготовлены механическим измельчением компонентов. Пытаясь получить продукт различных оттенков, мы изменяли и состав исходных смесей.

Наряду с механической гомогенизацией использовалась также химическая гомогенизация в составе так называемого «бумажного синтеза».

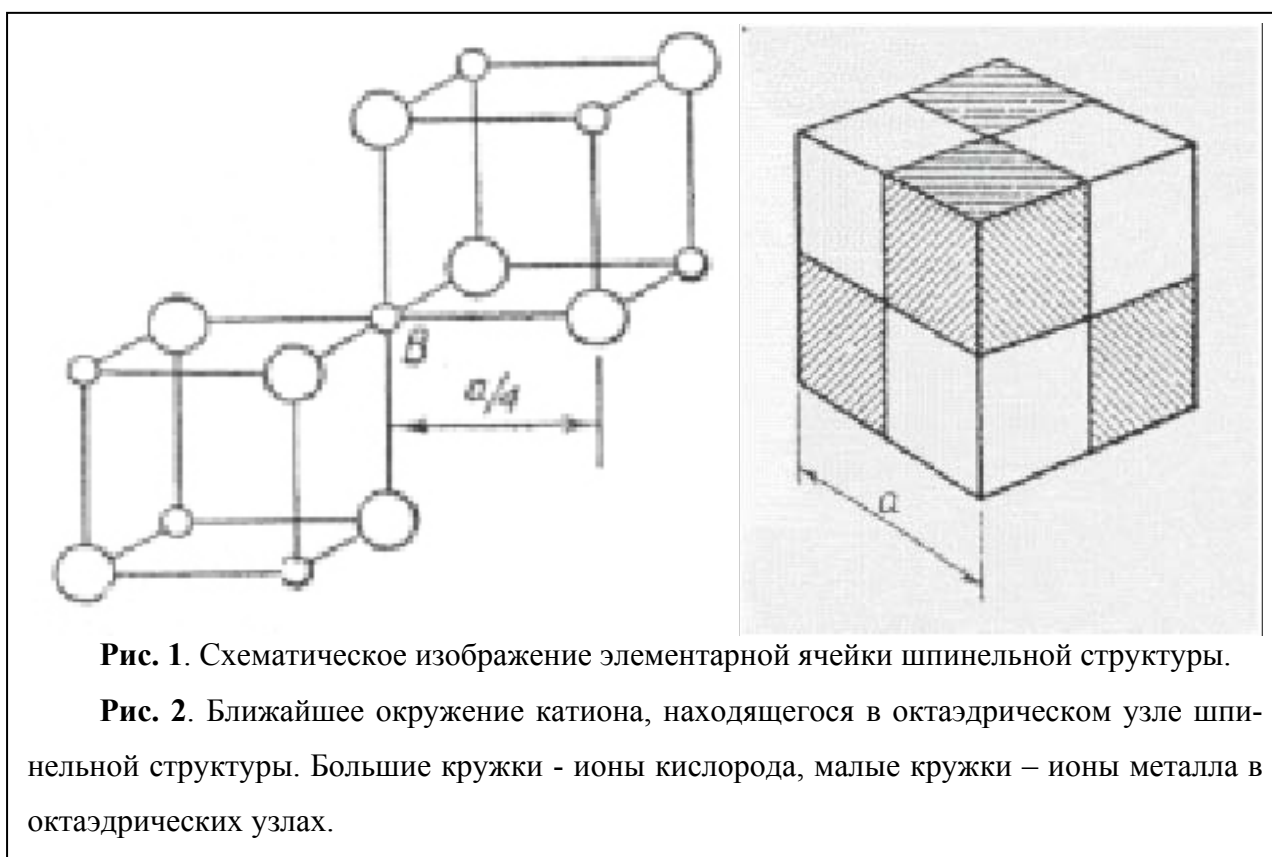
Для исследования полученных образцов, отожженных при различных температурах, проводился рентгенофазовый анализ (РФА). Параллельно с этим анализировался и цвет получаемых порошков.

В следующих разделах приводится теоретическое описание некоторых аспектов синтеза и методики, выбранные нами на основании теоретических данных, а также сделанные нами выводы.

Литературный обзор

Оксид лития Li_2O – сильное основание, способное образовать целый ряд соединений с оксидом алюминия Al_2O_3 . Алюминий, находящийся в тетраэдрическом положении, легко соединяется углами для образования полимерных анионов, сходных по строению с SiO_2 и силикатами. Наиболее распространенное соединение этого состава – LiAlO_2 , хотя возможны еще Li_3AlO_3 , Li_5AlO_4 , LiAl_5O_8 , о котором и пойдет речь в данном отчете.

Но сперва нужно определиться с понятием «шпинель». 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» $(\text{A}^{\text{II}}, \text{B}_2^{\text{III}})\text{O}_4$. Относительно большие ионы кислорода образуют гранецентрированную кубическую решетку, с ионами металла, распределенными по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. В такой плотно упакованной кубической структуре существуют два вида пустот (мест): тетраэдрические и октаэдрические, окружение которых состоит из четырех и шести ионов кислорода соответственно. Состав элементарной ячейки простейшей шпинели описывается формулой $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$. На 32 иона кислорода при кубической плотной упаковке приходится 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические пустоты, но в пространственной группе шпинели существуют эквивалентные позиции только для 8

ионов Mg^{2+} с тетраэдрической координацией (тетраэдры MgO_4) и 16 ионов Al^{3+} с октаэдрической координацией (октаэдры AlO_6). При этом анион O^{2-} имеет тетраэдрическую координацию (неправильный тетраэдр $OMgAl_3$).

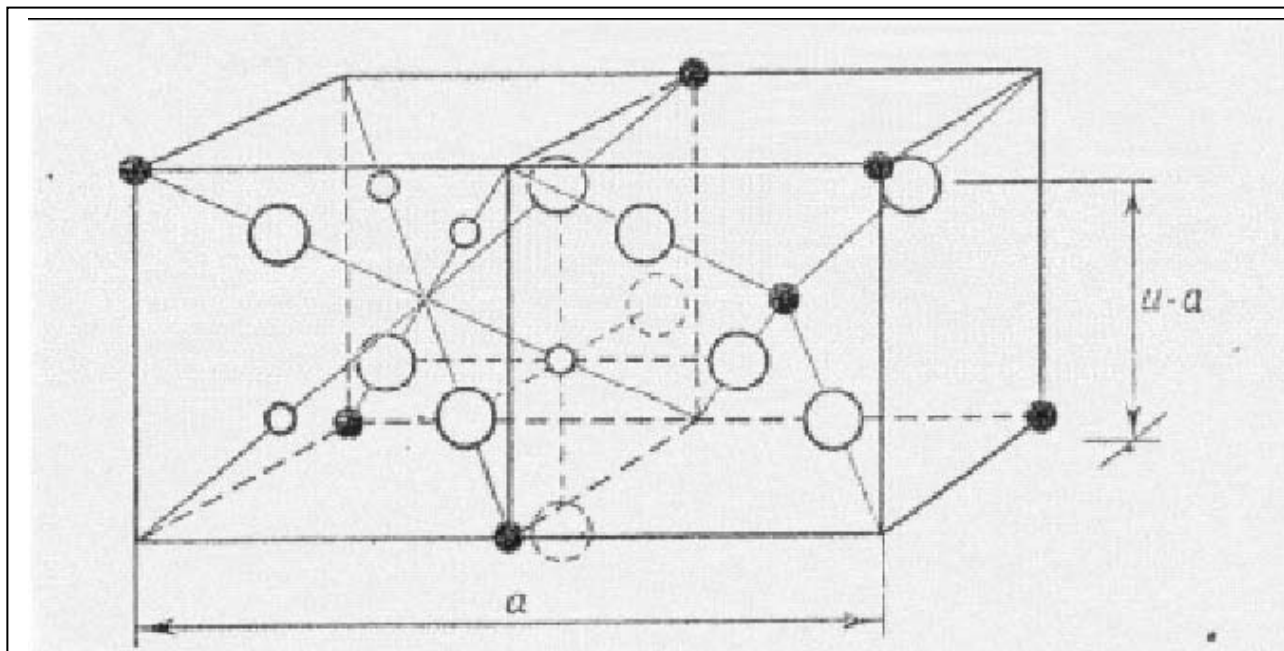


Рис. 3. Два октанта шпинельной структуры. Большими светлыми кружками обозначены ионы кислорода, малыми светлыми и черными - ионы металла в октаэдрических и тетраэдрических узлах соответственно.

Для описания структуры удобно разделить элементарный куб с ребром a на восемь октантов с ребрами, равными $a/2$, как показано на рис. 1. Анионы кислорода размещаются одинаково во всех октантах. Каждый октант содержит четыре аниона, которые образуют тетраэдр, как показано на рис. 2. Ребро гранецентрированного куба, образованного ионами кислорода, равно $a/2$. Октанты в элементарной ячейке, которые имеют только одно общее ребро, в отношении расположения катионов идентичны (см. рис. 1). На рис. 3 показано положение ионов в двух смежных октантах; видно, что тетраэдрические узлы в одном из октантов находятся в его центре и в четырех из восьми вершин. 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 $a/4$. В смежном октанте центральное место ионом металла не занято, но половина угловых мест заполнена. Четыре иона B располагаются в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке).

Структура LiAl_5O_8 - обратная структура шпинели: 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. Хотя и существует возможность некоторой неупорядоченности, например, нахождения лития в тетраэдрических позициях, фаза, формирующаяся при относительно невысоких температурах (немного ниже 1200-1300°C) считается практически полностью упорядоченной (температура плавления LiAl_5O_8 -примерно 1950°C (2123 K)).

Шпинели прекрасно используются как матрицы, они отличаются простотой структуры, легкостью синтеза и тем, что соединения можно постоянно изменять, замещая в них ионы металлов.

Экспериментальная часть

Синтез чистого вещества LiAl_5O_8

Синтез №1

Исходные вещества: Li_2CO_3 (порошок белого цвета),
 Al_2O_3 (порошок белого цвета).

Уравнение реакции: $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{LiAl}_5\text{O}_8 + \text{CO}_2$

Расчётная масса LiAl_5O_8 – 3г.

В исходных веществах должны содержаться вещества с вышеуказанным количеством необходимых атомов. Получаем, что для получения 3г LiAl_5O_8 надо взять 0,41г Li_2CO_3 и 2,83г Al_2O_3 .

Смесь из необходимого количества Li_2CO_3 и Al_2O_3 тщательно перемалали и перетёрли в ступке. После этого смесь в тигле прокалили на горелке. Этот этап необходим для удаления из смеси газов, которые могут выделяться при отжиге в печке (что не желательно!). Полученную после обжига смесь (белый порошок) повторно перетёрли в ступке и отожгли в печи при температуре 1200°C в течение 2 часов. После отжига получили вещество белого цвета LiAl_5O_8 .

Синтез №2

Исходные вещества: Li_2CO_3 (порошок белого цвета),
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (кристаллогидрат белого цвета).

$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 5\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiAl}_5\text{O}_8 + \text{CO}_2 + 15\text{NO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$

Расчётная масса LiAl_5O_8 – 3г.

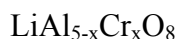
Для получения LiAl_5O_8 надо взять 0,41г Li_2CO_3 и 20,83г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Смесь тщательно перетёрли и размешали в ступке. Затем полученный порошок белого цвета прокалили в тигле. При этом кристаллогидрат начал «терять» воду. При дальнейшем нагреве начал выделяться ядовитый газ NO_2 (коричневый газ). Поэтому проводить прокаливание следует под тягой. Когда выделение воды и газов прекратилось, всю смесь перетёрли в ступке. Прокаливание повторяли до тех пор, пока выделение воды и газов не прекращалось. После этого отожгли смесь. После отжига получили порошок белого цвета.

Допирование LiAl_5O_8

Синтез замещённого LiAl_5O_8 проводили следующим образом. Смешивали навески исходных веществ. Прокалили в тиглях. После прокаливания повторно перетёрли в ступке и повторили прокаливание в случае необходимости. После прокаливания повторно перетираем в ступке и ставим на отжиг в печь на 2 часа при температуре 900°C . После отжига повторно перетираем в ступке и в случае отсутствия признаков реакции ставим на отжиг в печь на 2 часа при температуре 1200°C .

Далее приведены расчеты навесок для синтеза замещённого LiAl_5O_8 .

$\text{LiAl}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$



Масса конечного вещества – 3г

Количество $(\text{LiAl}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_8) = 3\text{г}/(270+25x)\text{г/моль}$

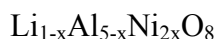
Получаем:

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = (111/270+25x)\text{г};$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = (612/270+25x)\text{г};$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = (378x/270+25x)\text{г};$$

$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_8$



Масса конечного вещества – 3г

Количество $(\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_8) = 3\text{г}/(270+83,4x)\text{г/моль}$

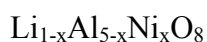
Получаем:

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = (111(1-x)/270+83,4x)\text{г};$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = (153(5-x)/270+83,4x)\text{г};$$

$$m(\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = (1096,2x/270+83,4x)\text{г};$$

$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_8$



Масса конечного вещества – 3г

Количество $(\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_8) = 3\text{г}/(270+24,7x)\text{г/моль}$

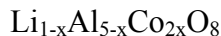
Получаем:

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = (111(1-x)/270+24,7x)\text{г};$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = (153(5-x)/270+24,7x)\text{г};$$

$$m(\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = (548,1x/270 + 24,7x)\text{г}$$

$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$



Масса конечного вещества – 3г

Количество ($\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$) = $3\text{г}/(270+83,86x)\text{г/моль}$

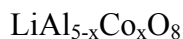
Получаем:

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = (111(1-x)/270 + 83,86x)\text{г};$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = (153(5-x)/270 + 83,86x)\text{г};$$

$$m(\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = (1097,598x/270 + 83,86x)\text{г}$$

$\text{LiAl}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$



Масса конечного вещества – 3г

Количество ($\text{LiAl}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$) = $3\text{г}/(270+31,933x)\text{г/моль}$

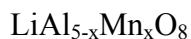
Получаем:

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = (111/270 + 31,933x)\text{г};$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = ((5-x)153/270 + 31,933x)\text{г};$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = (548,799x/270 + 31,933x)\text{г}$$

$\text{LiAl}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$



Масса конечного вещества – 3г

Количество ($\text{LiAl}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$) = $3\text{г}/(270+27,938x)\text{г/моль}$

Получаем:

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = (111/270 + 27,938x)\text{г};$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = ((5-x)153/270 + 27,938x)\text{г};$$

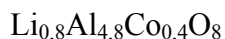
$$m(\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = (536,814x/270 + 27,938x)\text{г}$$

Бумажный синтез

В том случае, если мы получаем необходимый твёрдый раствор прямым спеканием оксидов, нам необходим длительный высокотемпературный отжиг конечной смеси для достижения желаемой гомогенности. Если для синтеза твёрдого раствора необходимо спекать тугоплавкие оксиды, то данным методом этот синтез не всегда возможно реализовать и зачастую получение необходимого вещества является невыгодным с экономической точки

зрения. В нашей работе мы использовали так называемый «бумажный синтез», который основывается на том, что за счёт использования растворов исходных веществ, уже на начальной стадии (смешивание растворов) достигается необходимая степень гомогенизации, что значительно понижает конечную температуру отжига.

Методом бумажного синтеза был получен твёрдый раствор $\text{Li}_{0,8}\text{Al}_{4,8}\text{Co}_{0,4}\text{O}_8$. Для получения нитрата лития растворяем карбонат лития, добавляя по каплям азотную кислоту до полного растворения.



Масса конечного вещества – 3г.

Количество $(\text{Li}_{0,8}\text{Al}_{4,8}\text{Co}_{0,4}\text{O}_8) = 3\text{г} / 286.772\text{г/моль} \sim 10,4612\text{ммоль}$

$m(\text{Li}_2\text{CO}_3) \sim 0,30965\text{г}$.

$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \sim 16,11872\text{г}$

$m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \sim 1,21769\text{г}$



Смесь из исходных растворов тщательно перемешали и аккуратно смачили получившимся раствором бумажные фильтры (используемые фильтры должны быть обеззоленными, чтобы минимизировать примеси). Просушили фильтры в сушильном шкафу. Оптимально смачивать каждый фильтр два раза. После сушки фильтры сожгли в большом стакане под тягой. Остатки перетёрли в ступке, получив мелкий чёрный порошок. Полученный порошок прокалили на воздуходувной горелке для дожига оставшейся бумаги в порошке. Заметим, что уже на воздуходувной горелке заметно посинение порошка, что говорит о том, что температура данного синтеза лежит в пределах 700°C , что значительно ниже, чем при твёрдофазном синтезе (1200°C). После отжига при 900°C порошок приобрёл насыщенный синий цвет.

Методы анализа.

Рентгенофазовый анализ проводили в камере-монокроматоре Гинье FR-552 (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$). В качестве внутреннего стандарта использовали германий. Часть образцов исследовали методом спектроскопии в видимой области спектра (Perkin-Elmer, Lambda-35).

Обсуждение результатов

Визуальный анализ синтезированных образцов.

$\text{LiAl}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$

После смешивания исходных веществ во всех тиглях наблюдаем смесь жёлтого цвета.

После прокаливания заметили изменение цвета смесей в тиглях: жёлто-чёрный, зелёно-чёрный, серо-зелёный, чёрный (в зависимости от степени замещения хромом).

После отжига на 900°C получили сильный разброс в цветах: от светло-жёлто-телесно-серого цвета, ярко жёлтого, нежно-розового до серо-розового и тёмно-зелёного. Это говорит о том, что в большинстве проб мы не получили твёрдого раствора при температуре 900°C .

Все образцы прошли отжиг на 1200°C . Почти все образцы окрасились в розовый цвет, кроме $\text{LiAl}_{4,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_8$. Из этого можно сделать предположение, что все вещества, начиная с $\text{LiAl}_{4,85}\text{Cr}_{0,15}\text{O}_8$ и заканчивая $\text{LiAl}_4\text{CrO}_8$, являются твёрдыми растворами.

$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_8$

После смешивания исходных веществ во всех тиглях наблюдали смесь ярко-салатово-голубого цвета. Этот этап совпадает с Ni^{+4} . Однако уже после прокаливания смесей в тиглях они стали тёмно-серо-фиолетового цвета. После отжига при 900°C смеси приобрели серо-зелёный оттенок. Гетерогенности не наблюдается. После 1200°C смеси стали светло-зелёно-голубого цвета.

$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_8$

После смешивания исходных веществ во всех тиглях наблюдается смесь ярко-салатово-голубого цвета. После прокаливания заметили резкое изменение цвета во всех тиглях на фиолетовый.

После 1 отжига при 900°C во всех тиглях наблюдали смесь светло-серо-голубого цвета.

Возможно, что прокаливания при 900°C достаточно для синтеза твёрдого раствора необходимых составов, следовательно, составы с $\text{Li}_{0,9}\text{Al}_{4,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_8$ по $\text{Li}_{0,65}\text{Al}_{4,65}\text{Ni}_{0,35}\text{O}_8$ являются твёрдыми растворами. После отжига при 1200°C образцы чётко различались по степени замещения Ni^{+4} . Все образцы имели голубой цвет, но, в зависимости от степени замещения, образцы с большим содержанием Ni^{+4} имели более насыщенный голубой цвет.

Вывод: так как гетерогенности не наблюдалось и все составы имеют сходные признаки реакции, след, во всех тиглях наблюдается твёрдый раствор.

$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_8$

После смешивания исходных веществ и перетирания цвет смесей – нежно-розовый. Однако после прокаливании смеси стали чёрно-земленистого цвета. После отжига при 900°C смеси стали синего оттенка. Состав предположительно однородный. Чем сильнее замещение Co^{+2} , тем насыщенней цвет образцов. Он варьировался от светло-синего до чёрно-синего. После 1200°C наблюдалась ситуация, аналогичная ситуации после 900°C.

$\text{LiAl}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$

Начальный этап проводился аналогично этапам для Co^{+2} при этом наблюдались аналогичные признаки реакций и цвета смесей. После 900°C смеси стали синего цвета. Гетерогенности не наблюдалась. Чем сильнее замещение Co^{+3} , тем более насыщенный цвет. При этом смеси светлее, чем аналогичные с Co^{+2} . После 1200°C, также как и у Co^{+2} , всё аналогично стадии после 900°C.

$\text{LiAl}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$

После смешивания и прокаливании смеси стали серыми. Однако после 900°C смеси стали светло-телесно-коричневого цвета. После 1200°C цвет не изменился, что говорит о том, что реакция прошла ещё при 900°C. Ко всему прочему появилась визуальная гетерогенность (образец содержал чёрные частицы).

Анализ спектров диффузного отражения.

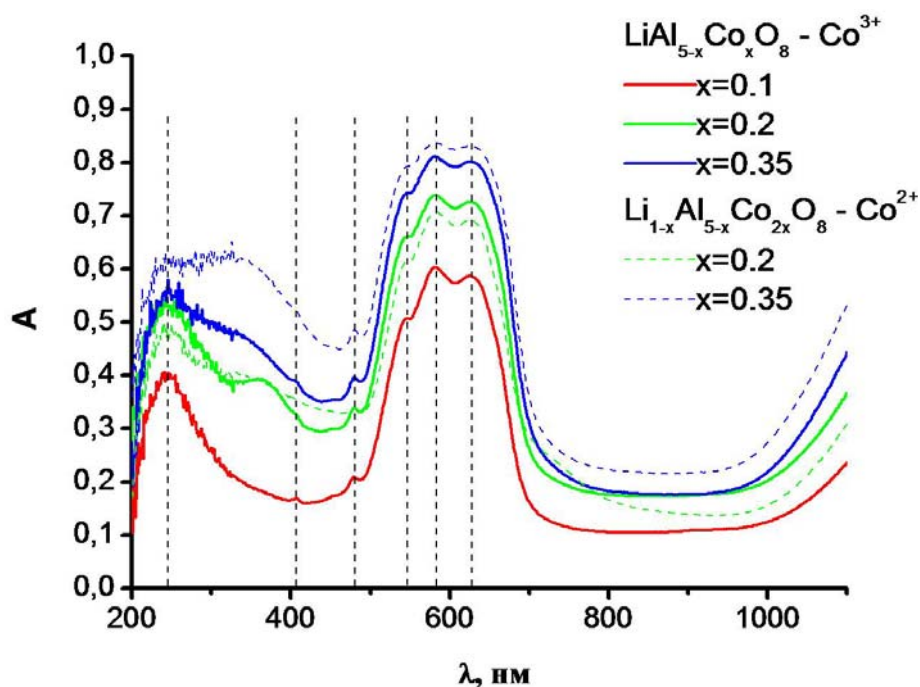


Рис. 4 Графики спектров поглощения образцов $\text{LiAl}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ и $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_8$ с указанными степенями замещения.

На рисунке 4 видно, что вещества имеют идентичные спектры поглощения, что говорит о их сходной структуре. Так же заметно, что вещества с большей степенью замещения поглощают сильнее. Это видно и непосредственно визуалью по цвету образцов.

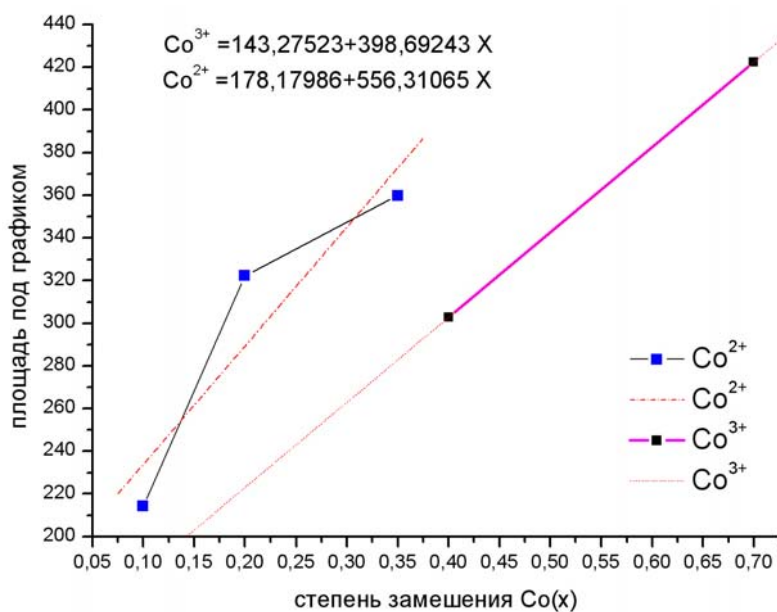


Рис. 5 Графики зависимости площади под графиками спектров отражения образцов $\text{LiAl}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ и $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_8$ от степени замещения.

Заметим, что на рисунке 5 наклон линий для $\text{LiAl}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ и $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_8$ различаются, что говорит о том, что в получившихся образцах присутствует не одна степень окисления, а как Co^{2+} , так и Co^{3+} .

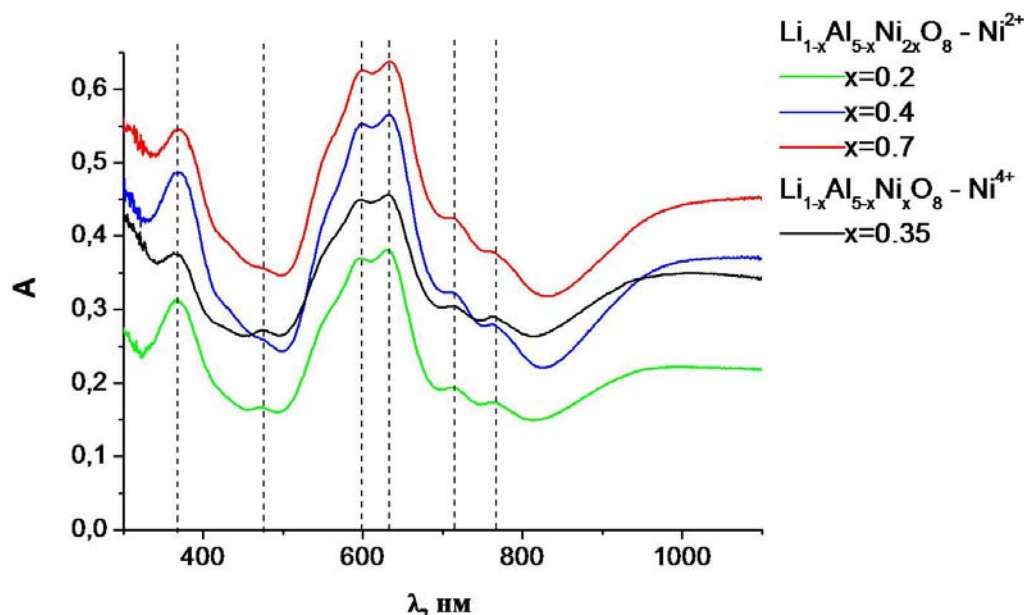


Рис. 6 Графики спектров поглощения образцов $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_8$ и $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_8$ с указанными степенями замещения.

В случае с никелем (рис. 6) наблюдается та же ситуация, что и с кобальтом – все графики имеют схожие пики, что говорит об одной и той же природе соединений. Как и у кобальта, графики спектров поглощения у никеля показывают его цвет и степень насыщенности цвета.

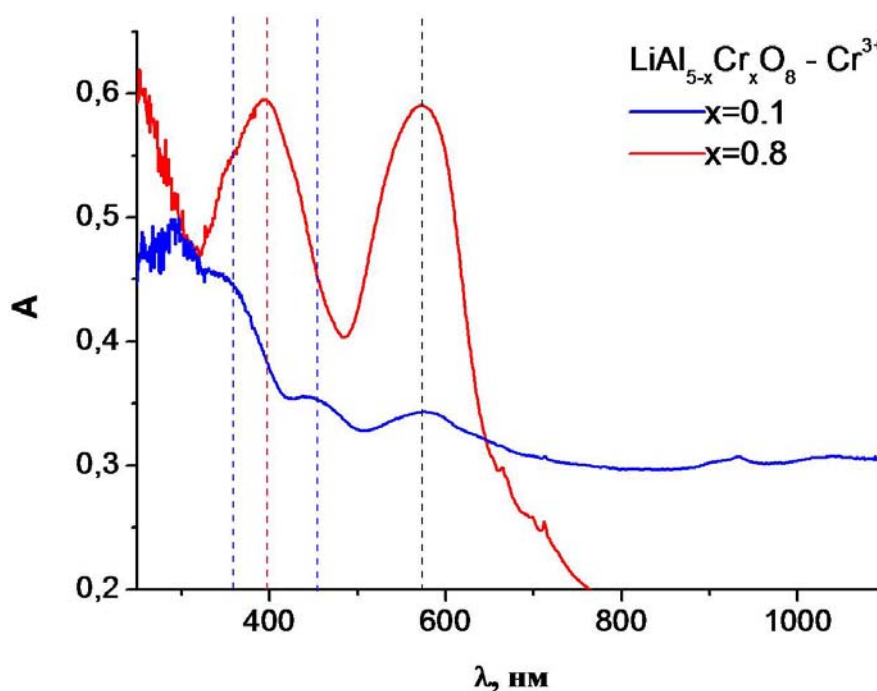


Рис. 7 Графики спектров поглощения образцов $\text{LiAl}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$ с указанными степенями замещения.

Исходя графиков спектров поглощения (рис. 7), можно сделать вывод, что состав $\text{LiAl}_{4,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_8$ не является твёрдым раствором. Состав же $\text{LiAl}_{4,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_8$ имеет чёткие максимумы, которые соответствуют данным, найденным нами в литературе.

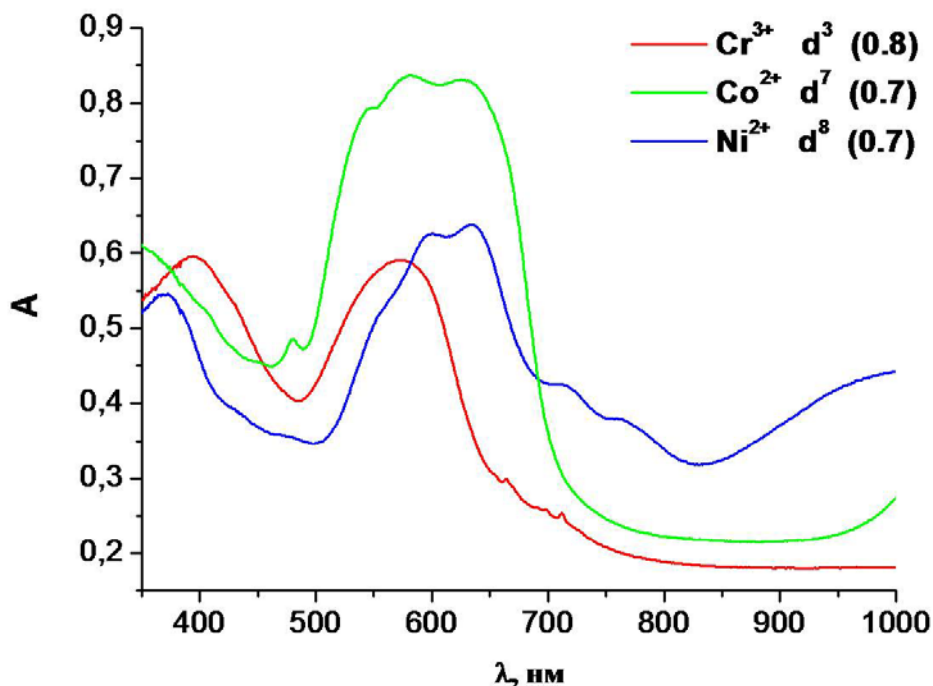


Рис. 8 Графики спектров поглощения образцов $\text{LiAl}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$, $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_8$, $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_8$ с максимальными степенями замещения.

По графикам спектров поглощения образцов с максимальными степенями замещения (рис. 8) можно чётко определить их цвет. Полученные таким образом цвета не только совпадают с визуальными наблюдениями, но и подтверждают замещения соответствующими элементами.

Результаты рентгенофазового анализа

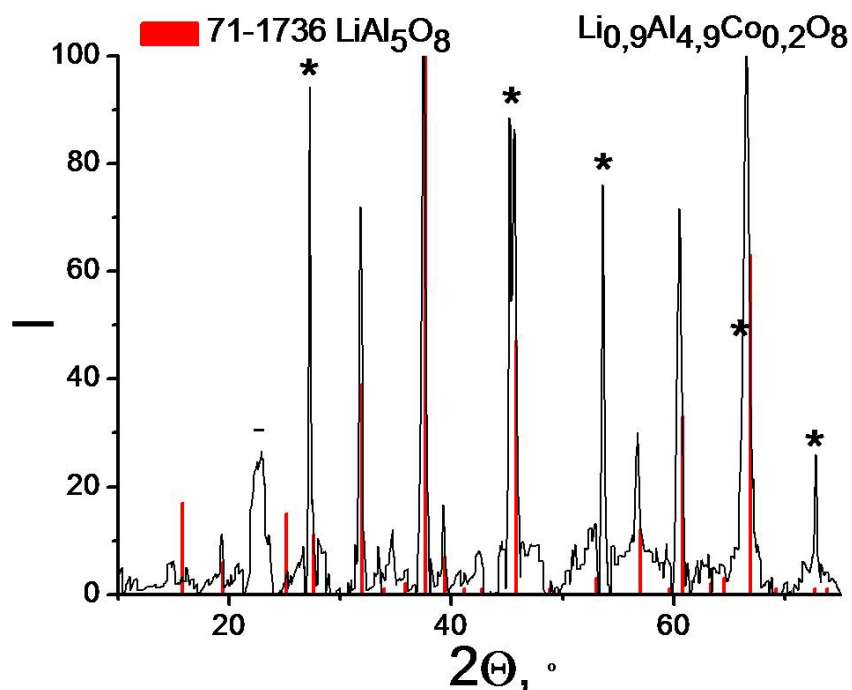


Рис. 9 Рентгенограмма состава $\text{Li}_{0.9}\text{Al}_{4.9}\text{Co}_{0.2}\text{O}_8$. Красным указаны пики LiAl_5O_8 . Звёздочками обозначены пики германия.

На рисунке 9 представлена рентгенограмма образца состава $\text{Li}_{0.9}\text{Al}_{4.9}\text{Co}_{0.2}\text{O}_8$. Очевидно, что пики LiAl_5O_8 смещены относительно пиков исследуемого вещества, так как в процессе замещения параметры решётки изменились, что привело к некоторому смещению пиков. Факт смещения подтверждает, что допирование атомами кобальта состоялось. Широкий пик, обозначенный знаком «-», присутствует на всех рентгенограммах и возможно соответствует аморфному CaCO_3 , который содержится в кальке, используемой в при съёмке РФА в качестве подложке, на которую наносятся исследуемые образцы.

Здесь и далее (рис. 9, рис. 13, рис. 14, рис. 15, рис. 16, рис. 17) видно, что вещества со сходной структурой имеют схожие рентгенофазовые диаграммы, следовательно, во всех исследуемых образцах не наблюдается гетерофазности и все они являются твёрдыми растворами.

Выводы

- В результате проведенной работы нами были получены вещества, отвечающие поставленной задаче, с различным содержанием хрома, никеля, кобальта или марганца.
- Прослежена зависимость цвета образца от содержания в нём хромофора.
- Для каждой структуры вида $\text{LiAl}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$, $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_8$, $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_8$, $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_8$, $\text{LiAl}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$, $\text{LiAl}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ получены твёрдые растворы.
- Проведено сравнение двух способов синтеза шпинелей: твердофазный синтез и «бумажный синтез».
- Вещества были исследованы при помощи рентгенофазового и спектрального анализа.

Пожелания

- Пробовать получать соединения не путём спекания трёх веществ, а последовательным получением сначала LiAl_5O_8 , а потом уже спеканием его с соединениями хромофоров. Сравнить гомогенность образцов и на основе этого сравнения выбрать лучший способ получения данных соединений.
- Получить соединения с более высоким содержанием марганца.
- Найти точные границы твердых растворов.
- Исследовать полученные образцы методом электронной микроскопии.
- Провести рентгенофазовый анализ большого количества веществ и сравнить его результаты.

Благодарности

Выражаем благодарность Жирову А.И. за неоценимую помощь в работе и терпение; всем кто нас поддерживал; и конечно, особенно большое спасибо Дорофееву С.Г. за то, что он ставил в печку наши бесконечные синтезы. Хотелось бы поблагодарить студентку 5 курса Саполетову Н.А. за неоценимую помощь в измерение спектров диффузного отражения (УФ-вид.). Также мы выражаем благодарность Мельникову О.В. и Кушнiru С.Е. за всяческую помощь в проведении десятидневного практикума.

Список использованной литературы

1. «Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов» С-П. «Наука»
2. Э.Ливер «Электронная спектроскопия неорганических соединений».М. «Мир» 1987
3. Справочник по растворимости, т.1 (книга 1 и 2), издательство АН СССР, Москва, ленинград,1962.
4. Вест А. Химия твердого тела. т.1, М.: Изд-во «Мир», 1988.
5. Optical Spectra of Chromium(III), Cobalt (II), and Nickel(II) Ions in Mixed Spinel by R. D. Gilen and R. E. Salomon, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 74, No. 84, 1970
6. Calculation of a Phase Diagram for the $\text{LiO}_{0,5}\text{-Al}_{10,5}$ System by Harlan J. Byker, Isaac Elierer, Naomi Elierer, and Reed A. Howald, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 83, No. 18, 1979

Приложения.

Таблица 1. Состав и цвет синтезированных образцов в системе $\text{LiAl}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$

Al	Cr	Соединение
98	2	$\text{LiAl}_{4,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_8$
97	3	$\text{LiAl}_{4,85}\text{Cr}_{0,15}\text{O}_8$ *
96	4	$\text{LiAl}_{4,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_8$
95	5	$\text{LiAl}_{4,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_8$
94	6	$\text{LiAl}_{4,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_8$
90	10	$\text{LiAl}_{4,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_8$ **
88	12	$\text{LiAl}_{4,4}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_8$
84	16	$\text{LiAl}_{4,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_8$
80	20	$\text{LiAl}_4\text{Cr}_1\text{O}_8$



Рис. 10 Фотографии синтезированных образцов в системе $\text{LiAl}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$.

Таблица 2. Состав и цвет синтезированных образцов в системе $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_8$

Li	Al	Ni	соединение
15	81,67	3,33	$\text{Li}_{0,9}\text{Al}_{4,9}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_8$
14,17	80,83	5	$\text{Li}_{0,85}\text{Al}_{4,85}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_8$
13,33	80	6,67	$\text{Li}_{0,8}\text{Al}_{4,8}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_8$
12,5	79,17	8,33	$\text{Li}_{0,75}\text{Al}_{4,75}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_8$
11,67	78,33	10	$\text{Li}_{0,7}\text{Al}_{4,7}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_8$
10,83	77,5	11,67	$\text{Li}_{0,65}\text{Al}_{4,65}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_8$ *

Таблица 3. Состав и цвет синтезированных образцов в системе $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_8$

Li	Al	Ni	Соединение
15,25	83,05	1,7	$\text{Li}_{0,9}\text{Al}_{4,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_8$
14,53	82,9	2,57	$\text{Li}_{0,85}\text{Al}_{4,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_8$
13,8	82,76	3,44	$\text{Li}_{0,8}\text{Al}_{4,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_8$
13,04	82,61	4,35	$\text{Li}_{0,75}\text{Al}_{4,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_8$
12,28	82,46	5,26	$\text{Li}_{0,7}\text{Al}_{4,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_8$
11,50	82,30	6,20	$\text{Li}_{0,65}\text{Al}_{4,65}\text{Ni}_{0,35}\text{O}_8$ *



Рис. 11 Фотографии синтезированных образцов в системе $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_8$.

Таблица 4. Состав и цвет синтезированных образцов в системе $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_8$

Li	Al	Co	соединение
15	81,67	3,33	$\text{Li}_{0,9}\text{Al}_{4,9}\text{Co}_{0,2}\text{O}_8$ *
14,17	80,83	5	$\text{Li}_{0,85}\text{Al}_{4,85}\text{Co}_{0,3}\text{O}_8$
13,33	80	6,67	$\text{Li}_{0,8}\text{Al}_{4,89}\text{Co}_{0,4}\text{O}_8$
12,5	79,17	8,33	$\text{Li}_{0,75}\text{Al}_{4,75}\text{Co}_{0,5}\text{O}_8$
11,67	78,33	10	$\text{Li}_{0,7}\text{Al}_{4,7}\text{Co}_{0,6}\text{O}_8$
10,83	77,5	11,67	$\text{Li}_{0,65}\text{Al}_{4,65}\text{Co}_{0,7}\text{O}_8$ **



Рис. 12 Фотографии синтезированных образцов в системе $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_8$.

Таблица 5. Состав и цвет синтезированных образцов в системе $\text{LiAl}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$

Al	Co	соединение
98	2	$\text{LiAl}_{4,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_8$
97	3	$\text{LiAl}_{4,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_8$
96	4	$\text{LiAl}_{4,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_8$
95	5	$\text{LiAl}_{4,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_8$
94	6	$\text{LiAl}_{4,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_8$
93	7	$\text{LiAl}_{4,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_8$

Таблица 6. Состав и цвет синтезированных образцов в системе $\text{LiAl}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$

Al	Mn	соединение
98	2	$\text{LiAl}_{4,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_8$
97	3	$\text{LiAl}_{4,85}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_8$
96	4	$\text{LiAl}_{4,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_8$
95	5	$\text{LiAl}_{4,75}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_8$
94	6	$\text{LiAl}_{4,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_8$
93	7	$\text{LiAl}_{4,65}\text{Mn}_{0,35}\text{O}_8$

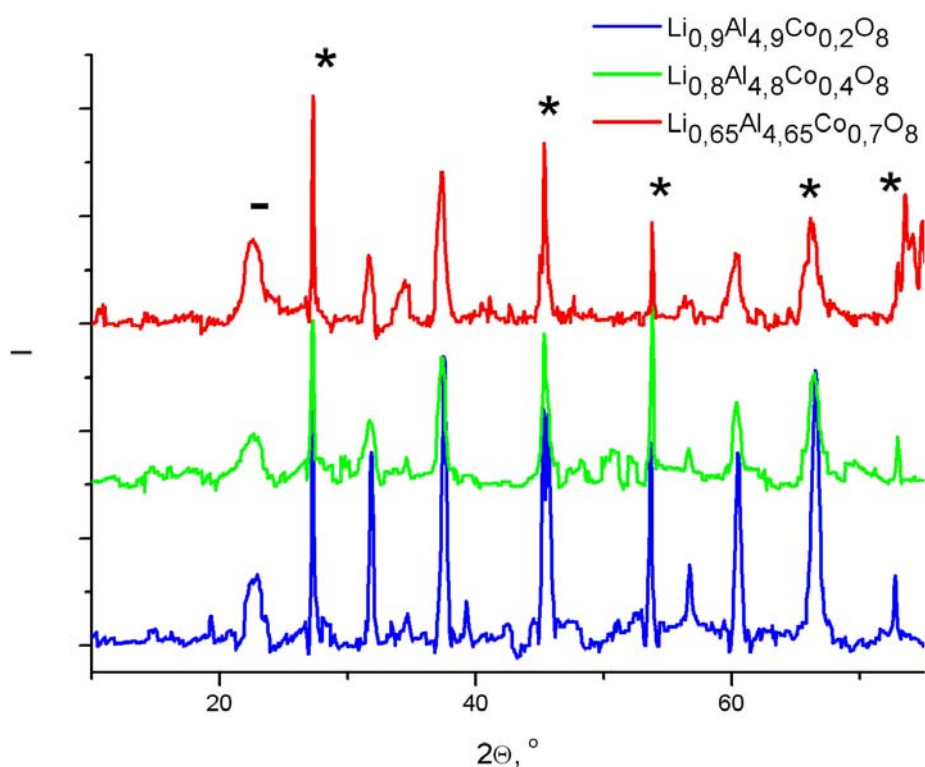


Рис. 13 Рентгенограмма состава $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_8$ с разными степенями замещения. Звёздочками обозначены пики германия.

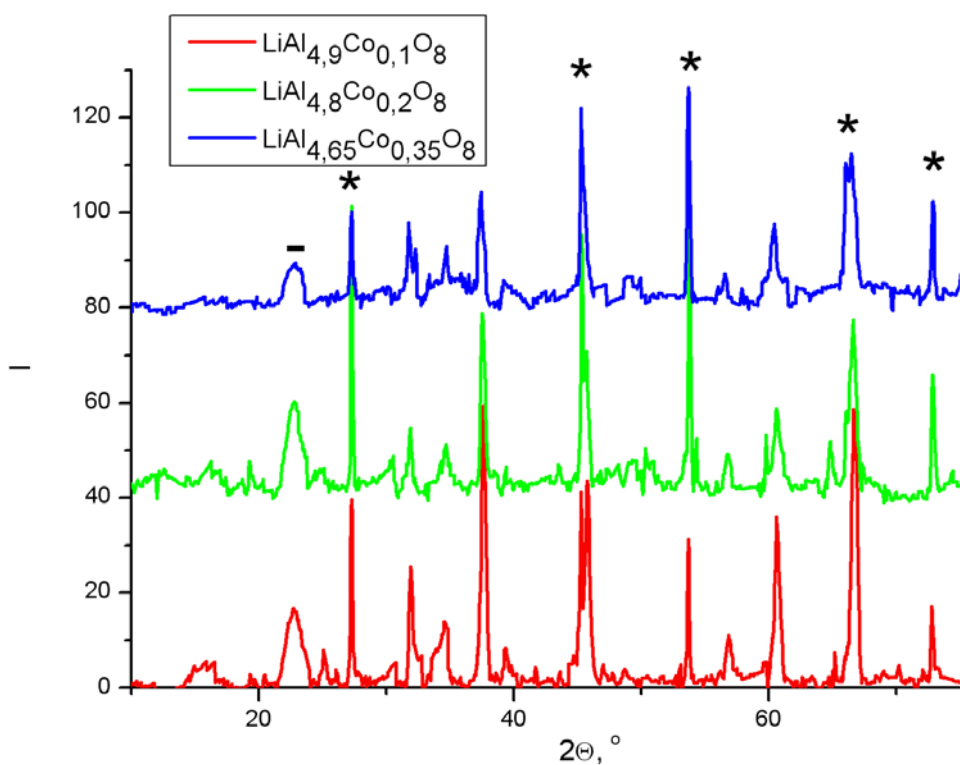


Рис. 14 Рентгенограмма состава $\text{LiAl}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ с разными степенями замещения. Звёздочками обозначены пики германия.

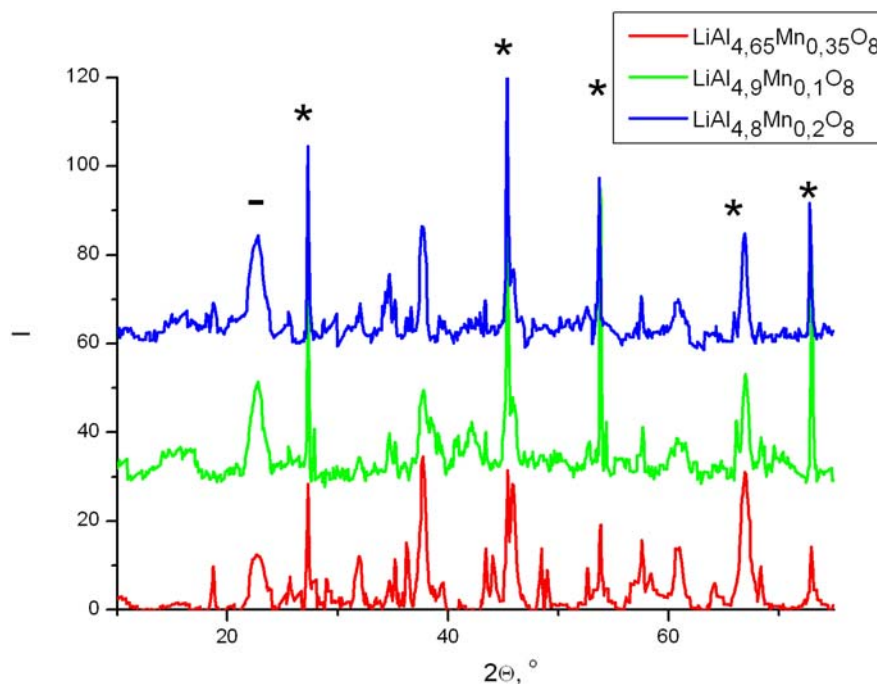


Рис. 15 Рентгенограмма состава $\text{LiAl}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ с разными степенями замещения. Звёздочками обозначены пики германия.

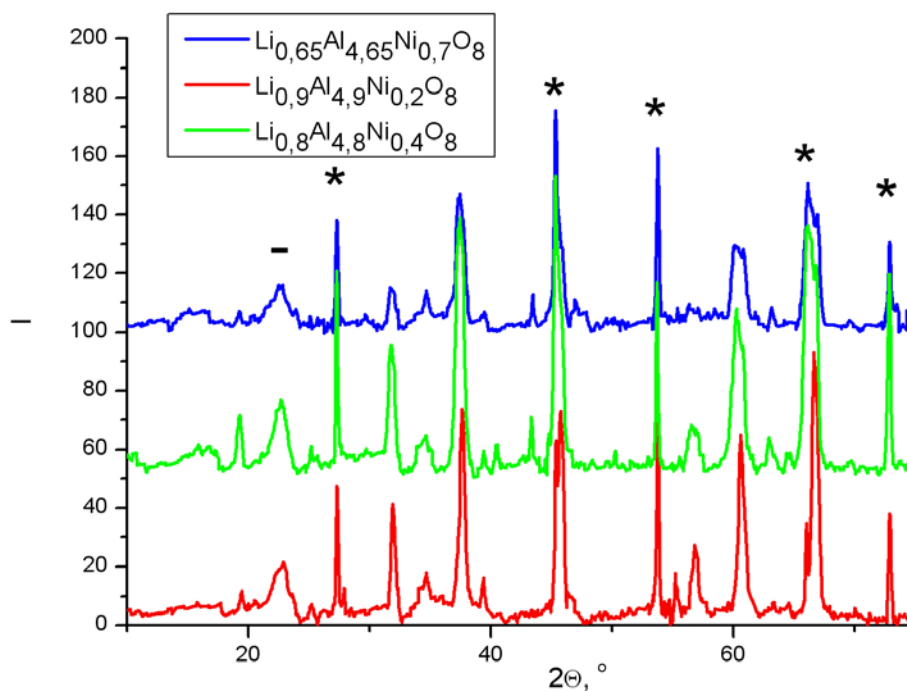


Рис. 16 Рентгенограмма состава $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_8$ с разными степенями замещения. Звёздочками обозначены пики германия.

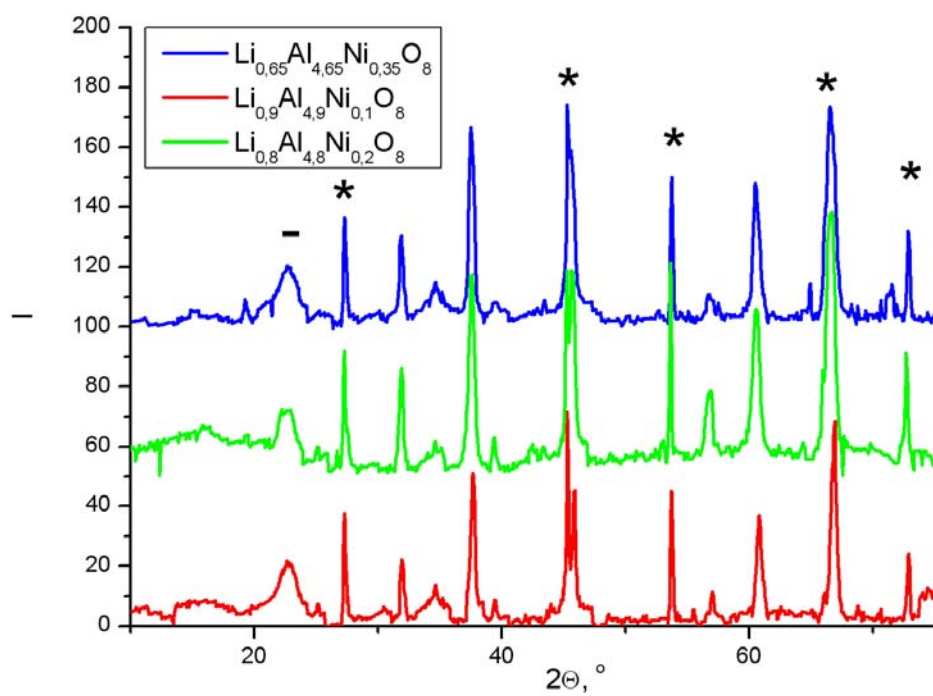


Рис. 17 Рентгенограмма состава $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_8$ с разными степенями замещения. Звёздочками обозначены пики германия.