

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова
Факультет Наук о Материалах

Отчет по десятинедельному практикуму.

**Синтез твердых
растворов
 $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$, $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$,
 $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$.**

Выполнили: Визгалов В.А.

Гиль Д.О.

Руководители: Зайцев Д.Д.

Жиров А.И.

Коренев Ю.М.

Гаршев А.В.

Москва, 2007г.

Оглавление .

I . Введение.....	
II . Литературный обзор.....	
III . Экспериментальная часть.....	
1 . Синтез прекурсоров.....	
2 . Твердофазный синтез.....	
3 . Гидрокарбонатное соосаждение.....	
4 . Соосаждение оксалатов.....	
IV . Выводы.....	
V . Приложение.....	

Введение

Синтез твердых растворов хромофоров в бесцветных матрицах позволяет получить ряд красителей, цвет которых непрерывно изменяется от белого к цвету чистого хромофора. Типичные примеры – твердые растворы на основе шпинели MgAl_2O_4 , где **Mg** частично замещается на двухзарядный ион хромофора, а **Al** – на трехзарядный, а так твердые растворы на основе Al_2O_3 и состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.

Из литературных источников известно, что существуют непрерывные области твердых растворов состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.

При синтезе шпинелей качество конечного продукта зависит от способов получения, температуры обжига и степени гомогенизации исходных веществ. Для каждого типа веществ оптимальны свои методы получения, а более высокая температура обжига позволяет достичь более полного превращения исходных веществ в конечные продукты.

Все верно и для получения других твердых растворов из перечисленных выше.

Цель наших исследований – получение твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ и шпинелей общего состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$. Исследование свойств полученных образцов проводилось с помощью микроскопа и РФА.

Литературный обзор.

Шпинели.

В группу шпинелей входят сложные оксиды с общей формулой AB_2O_4 , где

$A = Mg^{2+}, Fe^{2+}$, иногда $Zn^{2+}, Mn^{2+}, Be^{2+}$, а $B = Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}$. Минералы группы шпинели имеют некоторые общие свойства. Большинство из них кристаллизуется в кубической сингонии. Все эти минералы образуют хорошо ограненные кристаллы октаэдрического габитуса. У них наблюдается высокая твердость, отсутствует спайность, они химически и термически устойчивы. Для всех шпинелей характерны высокотемпературные условия образования. Впервые структура шпинели была исследована Брэггом и Нишикава.

Как уже упоминалось выше, твердый раствор, получением которого мы занимались, имеет структуру шпинельного типа. Поэтому целесообразно рассмотреть решетку минерала $MgAl_2O_4$, называемого обычной шпинелью.

Кристаллическая структура шпинели $MgAl_2O_4$. В основе структуры нормальной шпинели $MgAlO$ – трехслойная плотнейшая упаковка атомов O , на которую указывают слагающие всю структуру гранецентрированные кубы. Характер заполнения $1/2$ октаэдрических и $1/8$ тетраэдрических пустот этой упаковки атомами Al и Mg соответственно приводит к тому, что элементарная ячейка структуры минерала оказывается составленной из восьми малых F -кубов. Длина ребра элементарной ячейки около $0,8$ нм. В такой увосьмиренной элементарной ячейке атомы Mg располагаются по "алмазному" закону. Это легко увидеть, если первый атом Mg поместить в ближайшую к началу координат тетраэдрическую пустоту.

Переместив начало координат в первый (исходный) атом Mg (000) и приведя к нему высоты (координаты z) остальных атомов (Mg и O), увидим,

что атомы **Al** располагаются в такой новой большой ячейке в незанятых атомами **Mg** октантах. Причем четверки из атомов **Al** дополняют свободные от атомов **Mg** кислородные тетраэдры до кубов. Положения атомов **Al** подчиняются задаваемым атомами **Mg** клиноплоскостям d . Таким образом, пространственной группой, описывающей симметрию структуры шпинели, будет группа, в которой позиции атомов **Mg**, находящиеся в тетраэдрическом окружении атомов **O**, наследуют симметрию тетраэдра.

Теперь рассмотрим элементарную ячейку шпинели.

Ионы O^{2-} находятся приблизительно в плотнейшей кубической упаковке. Ячейка содержит тетраэдрические пустоты, число которых 64 (узлы А), и октаэдрические пустоты в количестве 32 (узлы В). Восемь узлов А и 16 узлов В занимают катионы, расположенные таким образом, что ряды заполненных ими октаэдров, соединённых между собой рёбрами, вытягиваются вдоль одной диагонали куба, связываясь в цепочки за счёт занятых тетраэдров. В результате образуется один слой. Тетраэдры соединяют его с октаэдрами соседнего слоя, который располагается вдоль другой диагонали грани куба. Четыре таких слоя образуют элементарную ячейку.

Одно из применений шпинелей – стойкие неорганические красители, применяемые в керамической промышленности. Типичный пример – **CoAl₂O₄** темно-синей окраски («Тенарова синь»). Кроме нее, синюю окраску имеют и твердые растворы **Mg_{1-x}Co_xAl₂O₄**, в структуре которых часть катионов **Mg** замещена на **Co**.

Ион Co^{2+} также может существовать в октаэдрическом окружении, и в этом случае он имеет розово-красный цвет. Однако окраска чистого **CoO** настолько интенсивная, что он кажется почти черным; кроме того, при его получении неизбежно образуется примесь **Co₃O₄** густо-черного цвета, который делает препарат еще темнее. Этого можно избежать, если приготовить твердый раствор **Mg_{1-x}Co_xO** (**MgO** и **CoO** имеют одинаковую кристаллическую

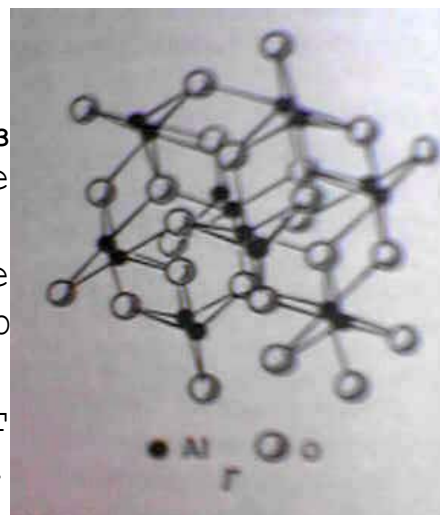
структуру типа **NaCl** и неограниченно растворяются друг в друге). Такие твердые растворы окрашены в разные оттенки красного, интенсивность которых зависит от содержания **Со**, и тоже могут применяться как красители для керамики, а также в качестве катализаторов.

Рубины.

Оксиды **$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$** и **$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$** кристаллизуются в структуре корунда, в которой атомы кислорода образуют почти не искаженную гексагональную плотнейшую упаковку.

Ионы алюминия или хрома занимают $\frac{2}{3}$ октаэдрических пустот.

Несмотря на простую формулу, структура этих соединений довольно сложна, потому что в ней группы **MO₆** сопряжены не только по вершинам, или ребрам, но и по граням. Вследствие существования общих граней у пар октаэдров **MO₆** наблюдается два набора расстояний **M-O**: для оксида алюминия 1,89 и 1,93 Å; для оксида **Cr** 1,97 и 2,01 Å. В связи с этим энергия кристаллической решетки **$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$** больше, чем у **$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$** (15916 и 15276 кДж/моль соответственно). Общую формулу рубина можно записать в виде **$\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$** , где $X = [0; 2]$. При промежуточных значениях X ионы **Al³⁺** и **Cr³⁺** распределены по тем октаэдрическим позициям, что заняты в структуре чистых компонентов так, что в каждом конкретном узле решетки может существовать **Al³⁺** или **Cr³⁺**, причем вероятность их нахождения зависит от x . Если рассматривать структуру в целом, то можно усреднить занятость этих позиций и полагать, что каждая из них занята «усреднённым» ионом, который имеет какие-то промежуточные свойства между **Al³⁺** и



Cr³⁺. Есть также и другие модификации оксида алюминия, включая и метастабильные.

Очень долгое время исследователи не могли понять такого явления, что при спекании зеленого **Cr₂O₃** и бесцветного **Al₂O₃** получается красное вещество. Позже (в 1955 году) было проведено визуальное исследование зависимости цвета рубина от содержания в нем оксида хрома. Были получены следующие результаты:

<8% **Cr₂O₃** – чисто красный;
8–15% **Cr₂O₃** – грязно-красный;
15–20% **Cr₂O₃** – серый;
20–30% **Cr₂O₃** – серо-зеленый;
>30% **Cr₂O₃** – зеленый.

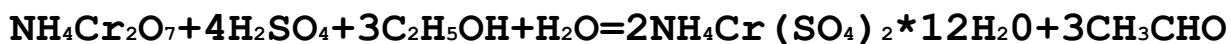
Данная система обладает интереснейшим свойством – усиливать интенсивность света. Вследствие этого его используют в лазере. Сегодня рубин используют в разнообразных механизмах, в ювелирном деле, текстильной промышленности. И все же наибольшее значение это соединение имеет в качестве материала для лазеров.

В настоящее время получение монокристаллических рубинов достаточно просто. Но с появлением волоконно-оптической связи, где в качестве проходных усилителей используют порошкообразный рубин, введенный в органическую полимерную матрицу, встала проблема получения мелкодисперсных порошков рубина, которые характеризуются высокой оптической чистотой и однородностью.

Синтез прекурсоров.

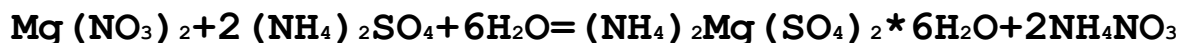
1.Алюмоаммонийные квасцы были в наличии.

2.Синтез хромоаммонийных квасцов проводится в соответствии с окислительно-восстановительной реакцией:



Реакция проводилась в кислой среде (40% серная кислота). Синтез проходил под тягой. Приготовили избыток 40% раствора. Растертый в фарфоровой ступке бихромат аммония массой г мелкими порциями при постоянном помешивании добавили к раствору. Смесь поместили в баню с холодной водой и по капле, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 40–70°C, прилили мл этилового спирта (двукратный избыток). Охлаждающую смесь меняли по мере нагревания. Выпавший кристаллогидрат отфильтровали с помощью водоструйного насоса, промывая маточным раствором, водой и этиловым спиртом. Препарат был высушен в течении нескольких суток на воздухе в чашке Петри. Масса продукта оказалась равной г, что составило %выхода от теоретически рассчитанного.

2.Синтез магниевых шенитов проводился в соответствии с реакцией:



Твердофазный метод.

Описание процесса:

Перед началом синтеза необходимо тщательно перетереть все исходные реагенты в ступке. Смесь должна получиться однородной. Далее необходимо прокалить на обычной горелке. Во время прокаливании порошок должен расплавиться с образованием «бизе» (в конце). Далее нужно перетереть данную смесь до однородной кондиции и поставить повторно прокаливаться на обычную горелку. В процессе вторичного прокаливании будет наблюдаться интенсивное выделение газов. Когда оно закончится необходимо продолжить процесс синтеза на воздуходувной горелке, **сменив перед этим тигель на алундовый**. В процессе гомогенизации на данном типе горелки порошок нужно перемешивать, как минимум каждые пять минут. **Вещество должно быть однородным**. После того как перестанет происходить газовыделение порошок необходимо поставить в печь на $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Твердофазным методом были созданы образцы:

- $\text{MgAl}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$
- $\text{MgAl}_{1,8}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$
- $\text{MgAl}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$
- $\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}$
- $\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}$
- $\text{Mg}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}$
- $\text{Mg}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}$
- $\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$

Гидрокарбонатное соосаждение.



$M(\text{Mg (Al}_{0.85} \text{Cr}_{0.15})_2 \text{O}_4) = 150 \text{ г/моль}$

$m(\text{магниевого шенитов}) = 1,41 \text{ г}$

$m(\text{алюмоаммонийные квасцы}) = 3,02 \text{ г}$

$m(\text{хромоммонийные квасцы}) = 0,56 \text{ г}$

$m(\text{сода}) = 2,89 \text{ г}$ (с учетом 10% избытка)

Расчет кол-ва соды :

На 1 моль двухвалентного иона берем 2 моля соды,
на 1 моль трехвалентного иона берем 3 моля соды.

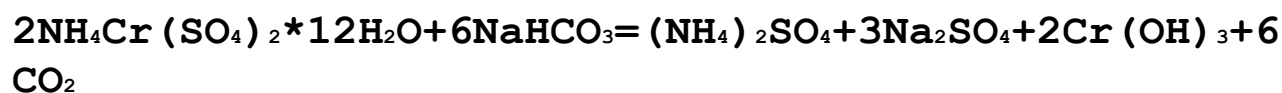
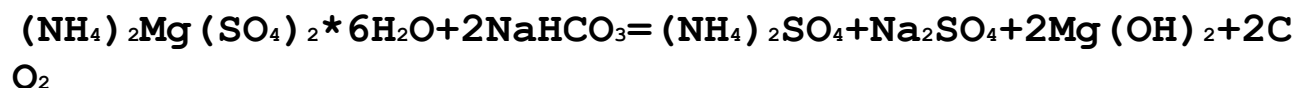
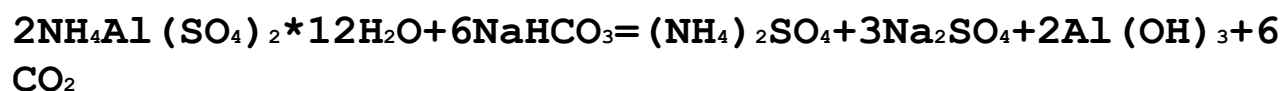
При этом учитываем что необходим 10%-ный избыток.

$v(\text{NaHCO}_3) = (1,41 \cdot 2/360 + 3,02 \cdot 3/453 +$

$0,56 \cdot 3/478) \cdot 1,1 = 0,0344 \text{ моль}$

$m(\text{NaHCO}_3) = 0,0344 \cdot 84 \sim 2,89 \text{ г}$

Реакции:



Описание процесса:

Нагреваем на газовой горелке дистиллированную воду в химическом стакане (уровень воды ~80%). Ставим стакан на магнитную мешалку, бросаем в стакан якорь и включаем вращение. Высыпаем смесь в стакан, стараясь сыпать в центр воронки. Ждем некоторое время, пока не образуется достаточно осадка. В это время ставим еще 1 химический стакан с дистиллированной водой на горелку. Ждем, пока в процессе охлаждения не выпадет хлопьевидный

осадок. Снимаем пробу pH. Если >7 то все нормально, если <7 , то добавляем немного NaHCO_3 .

Цвет раствора и осадка голубой из-за присутствия Cr .

После того как окончательно осядут хлопья фильтруем раствор с помощью бумажного фильтра и воронки (большой). Высушиваем на воздухе, нагреваем на газовой горелке и ставим в печь.

Массы теоретические и практические:

$m(\text{после высушивания}) = 0,91 \text{ г}$

$m(\text{после газовой горелки}) = 0,47 \text{ г}$

$m(\text{после } 900^\circ\text{C в печи}) = 0,39 \text{ г}$

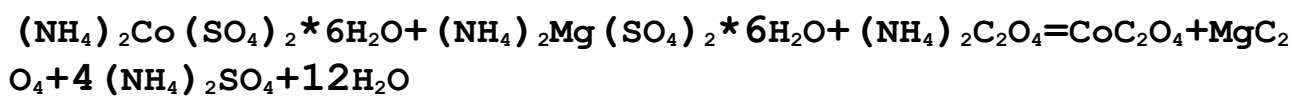
Температуры в 900°C не хватило поэтому образец был поставлен в печь на 1200°C .

Соосаждение оксалатов.

Данный метод позволяет синтезировать вещества, состоящие из оксидов двухвалентных металлов. Был получен образец, содержащий 50% MgO и 50% CoO , отвечающий составу $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$.

Метод заключается в получении малорастворимых оксалатов магния и кобальта с последующим прокаливанием с целью удаления CO и CO_2 , при этом образуется оксид состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ (в нашем случае $x=0.5$). При температуре немногим меньше 100°C были приготовлены следующие растворы: смесь магнийаммонийных и кобальтаммонийных шенитов, растворенных в дистиллированной воде, раствор оксалата аммония.

Реакции:



Для приготовления растворов понадобилось:

3,07г - $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

0,82г - $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1,59г - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (с учетом двукратного избытка)

К горячему раствору при постоянном перемешивании добавили раствор смеси шенитов, при этом выпал осадок, содержащий оксалаты магния и кобальта. Полученный раствор охладили на водяной бане. После выпадения осадка смесь отфильтровали с помощью вакуумного насоса и высушили. Далее смесь перетерли в фарфоровой ступке, и прокалили на газовой горелке, поставили в печь на 900° .

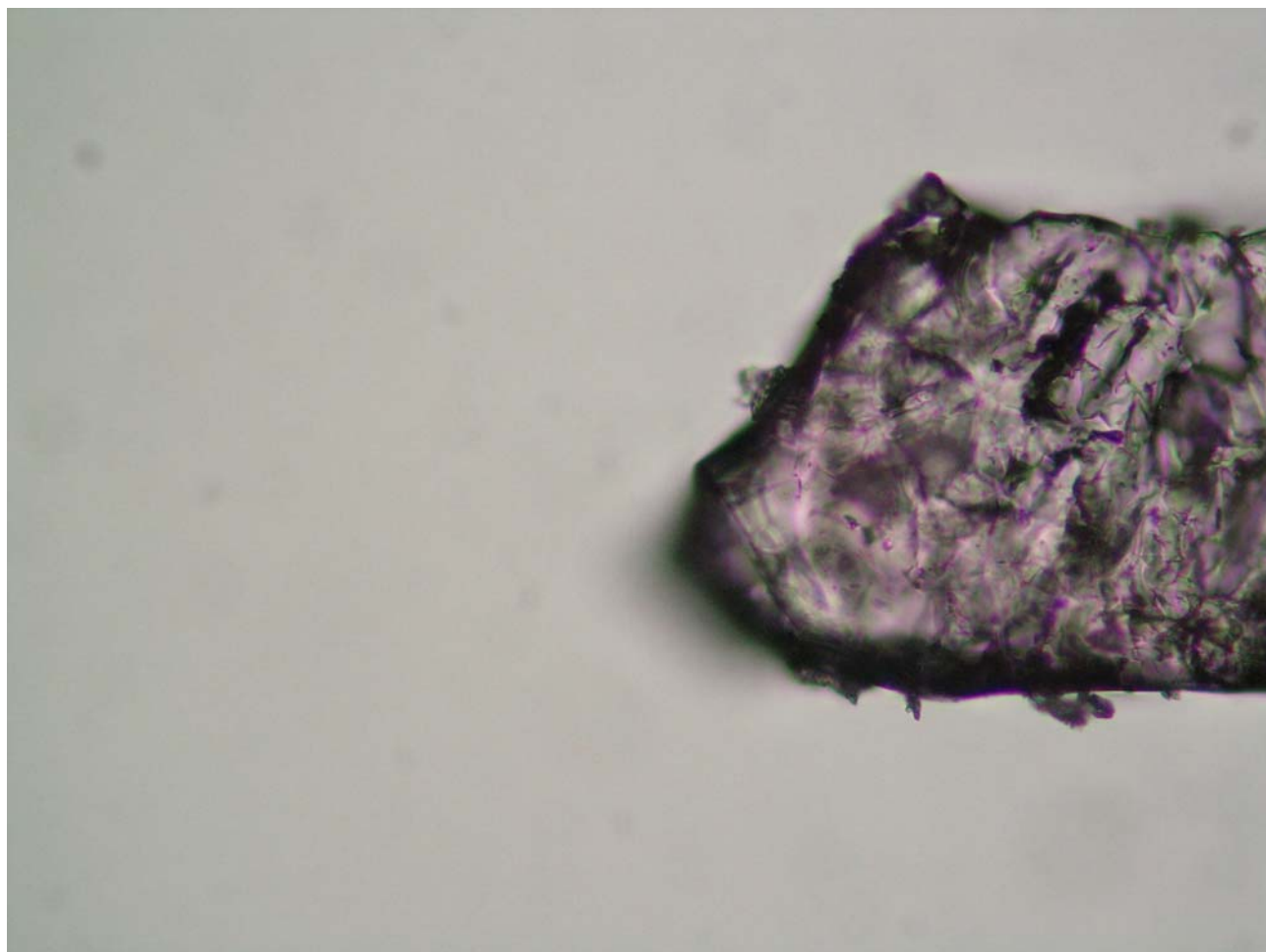
Выводы.

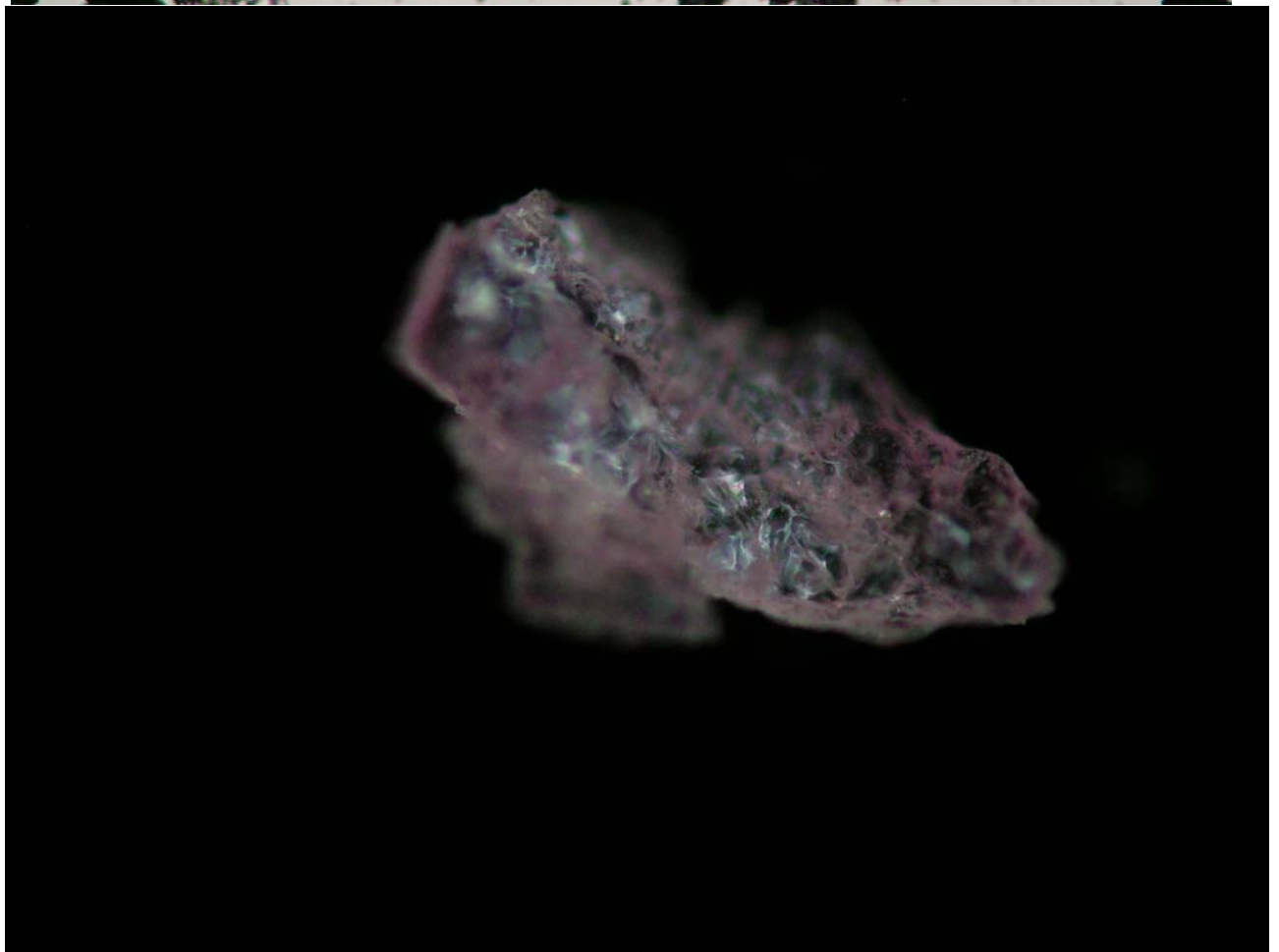
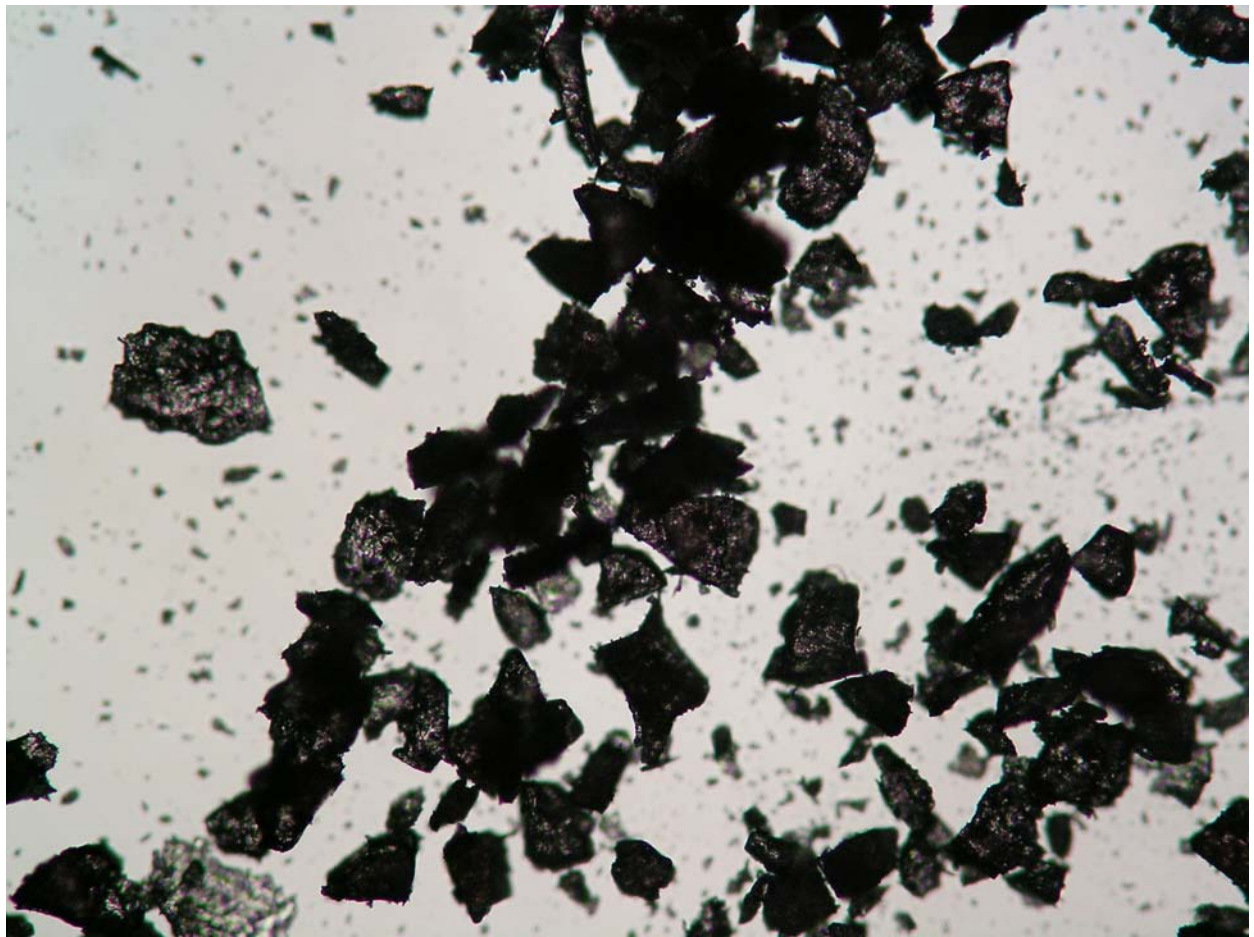
За время практикума было получено 14 образцов, разбито 2 фарфоровых тигля, потрачено ~11г хромоаммонийных квасцов, ~29г алюмоаммонийных квасцов, ~25г магнийаммонийных шенитов.

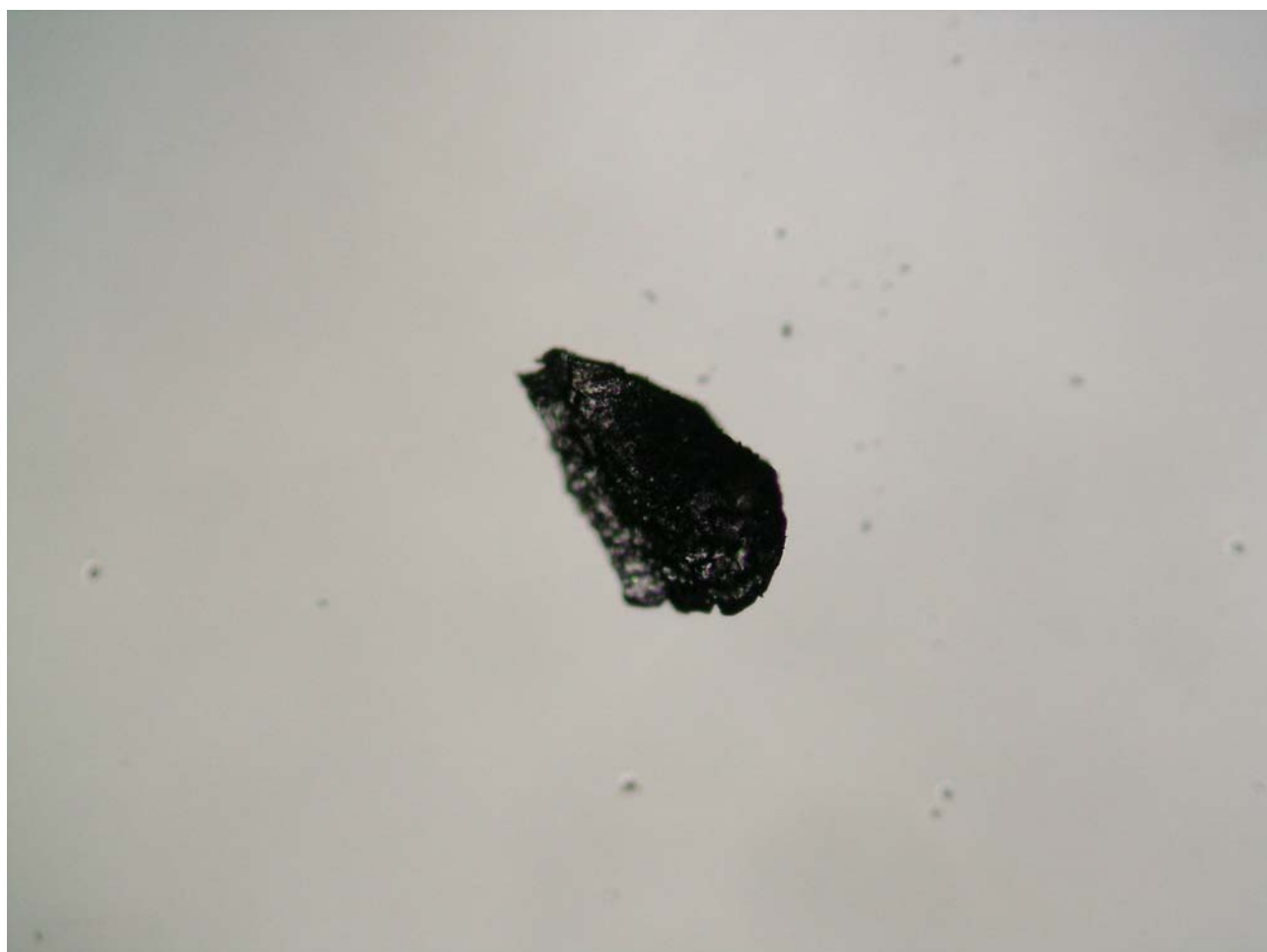
Были проведены РФА 3 наших образцов, из которых 1 оказался однофазным, а 2 других содержали еще и фазы оксидов. Так же было замечено, что при стоянии на воздухе вещества с формулой $Mg_{1-x}Co_xO$ при $x > 0.5$ темнеют и образуют комки.

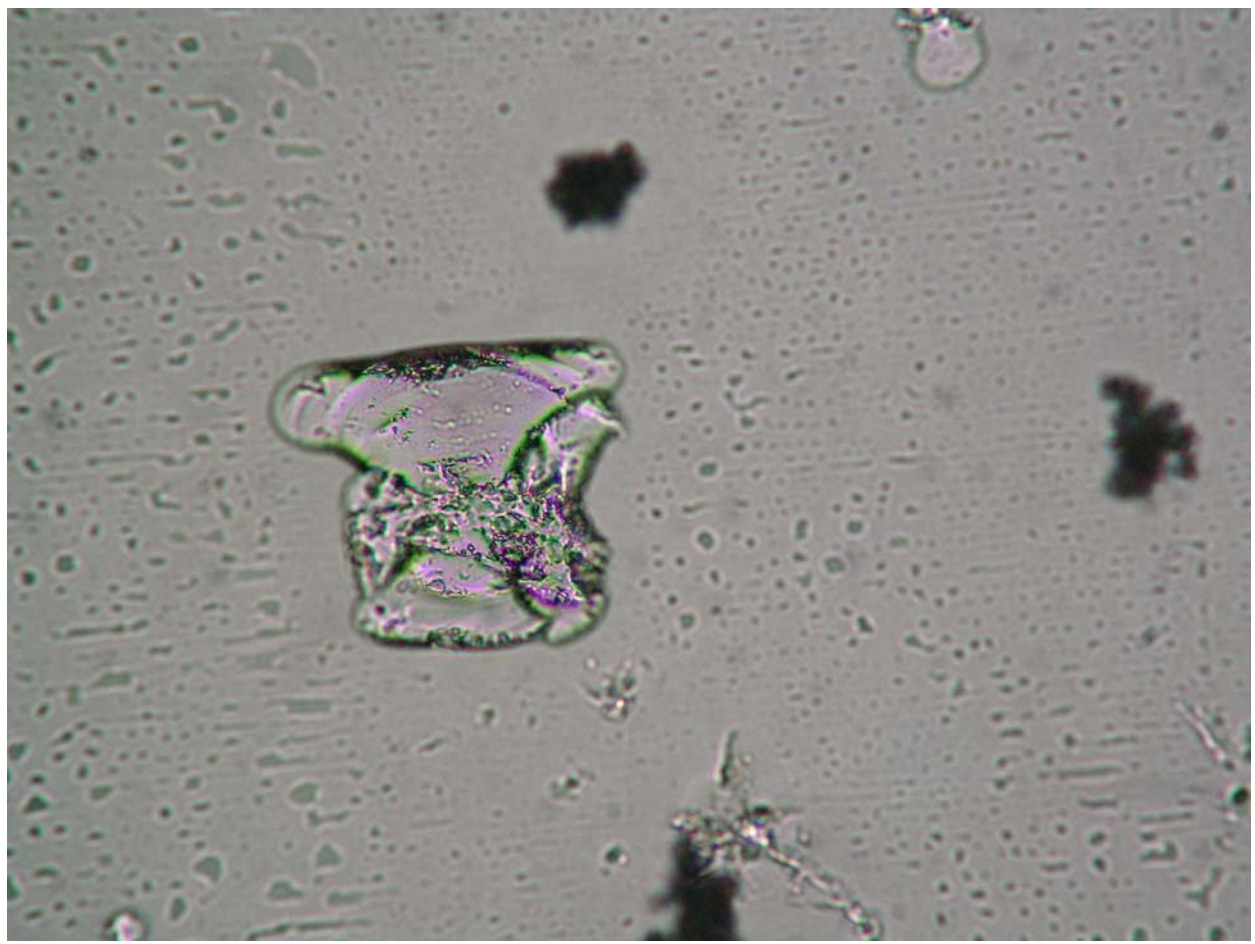
Приложение .

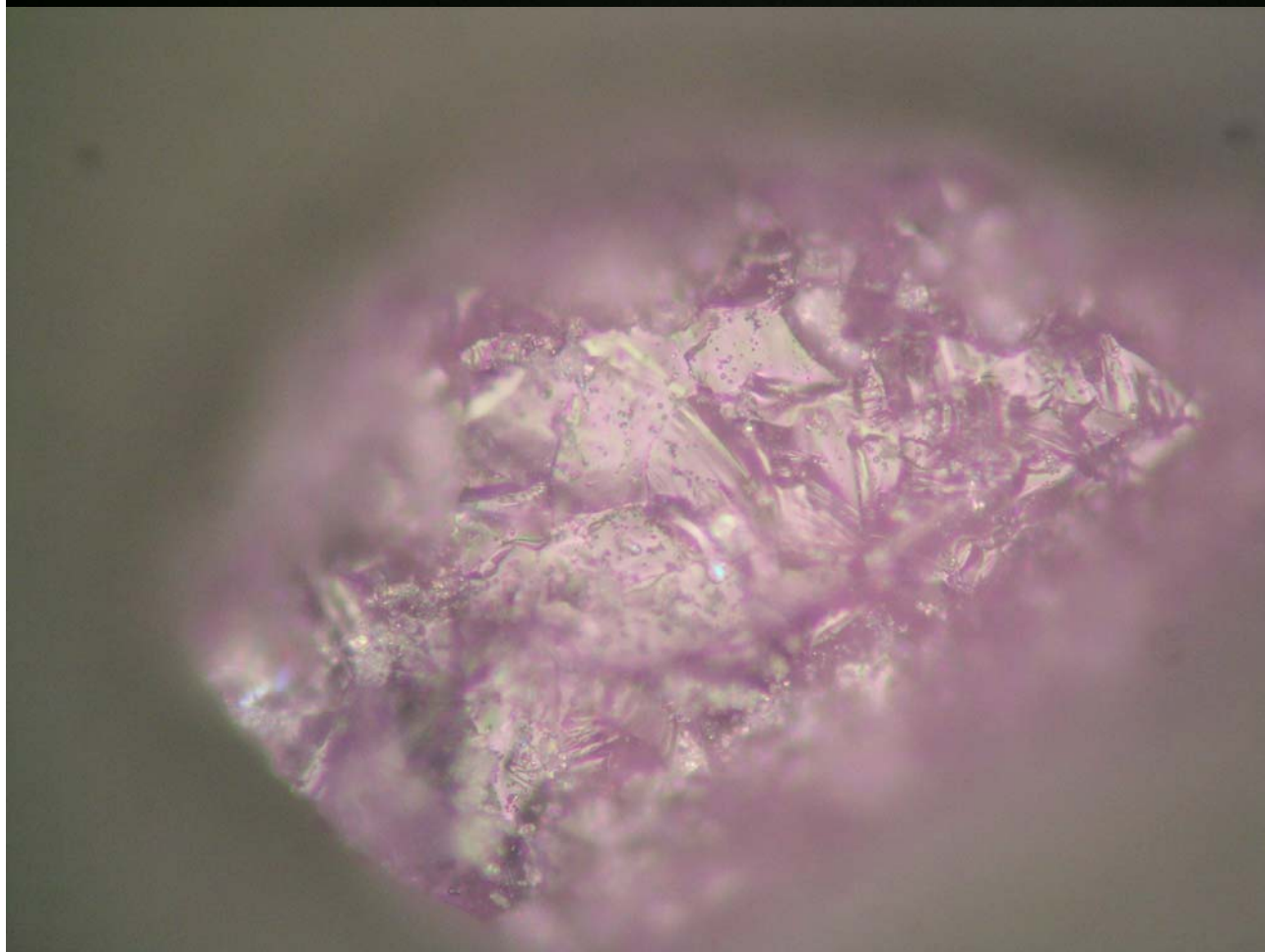
Фотографии наших веществ под микроскопом.

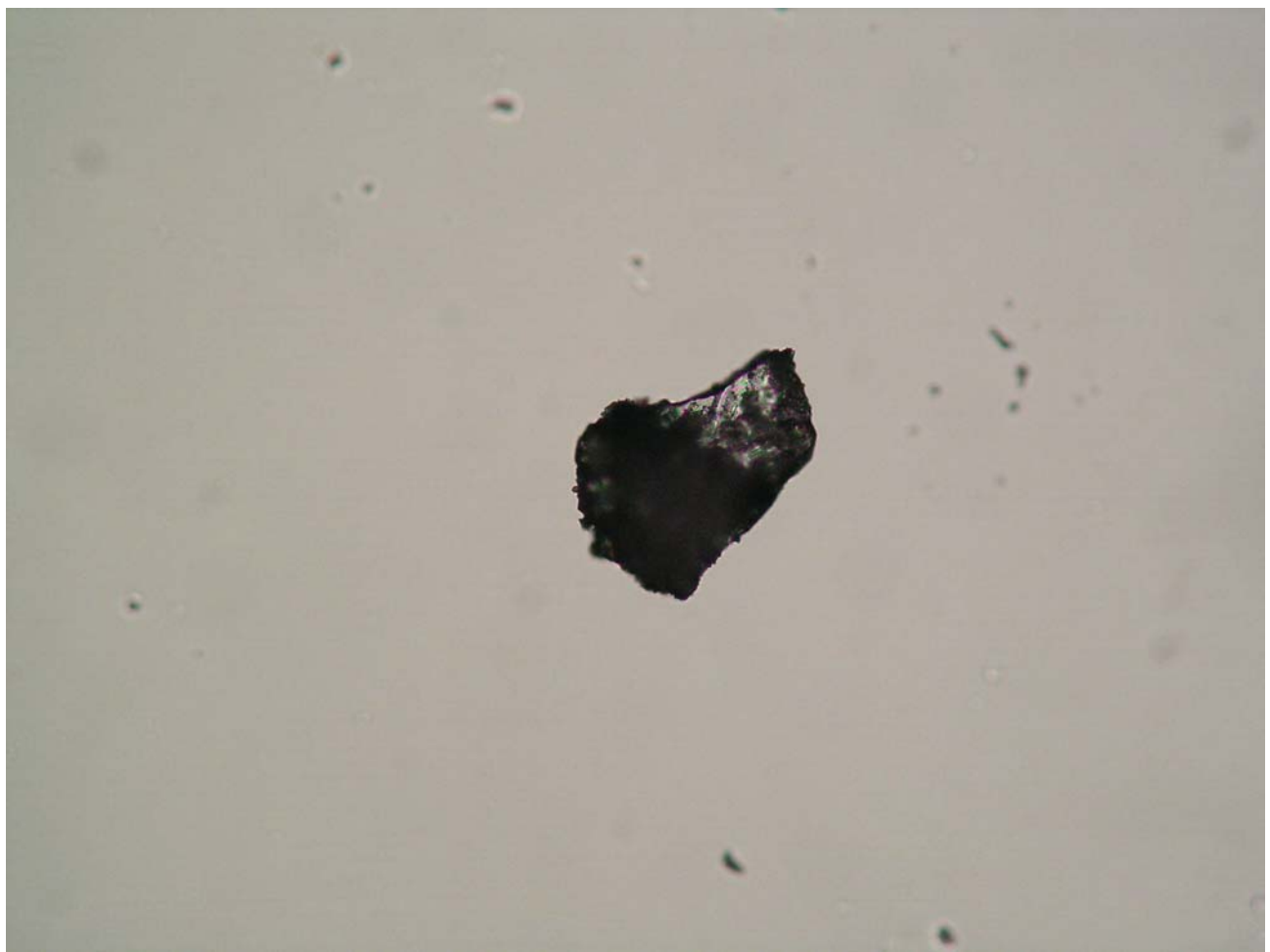
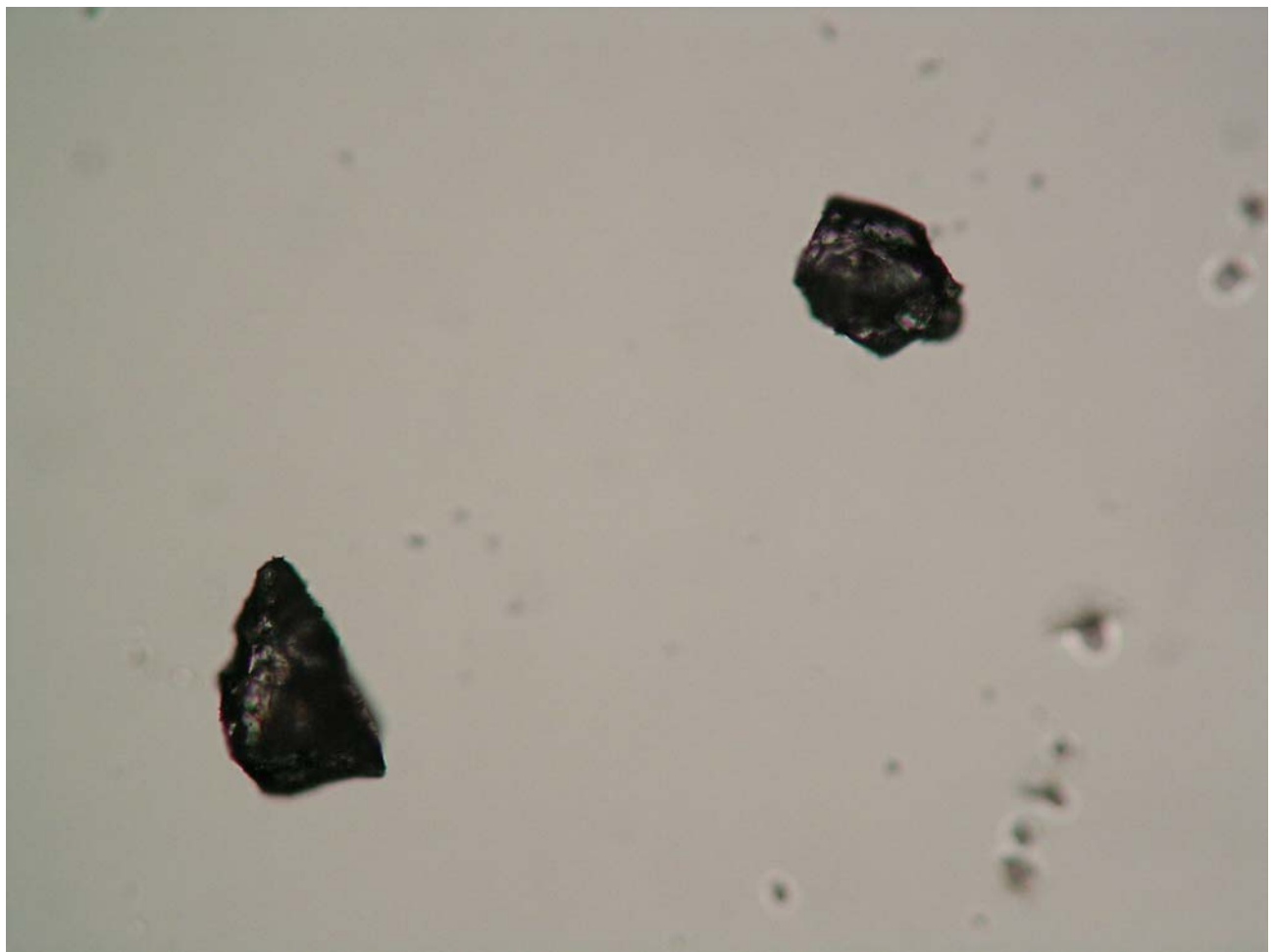






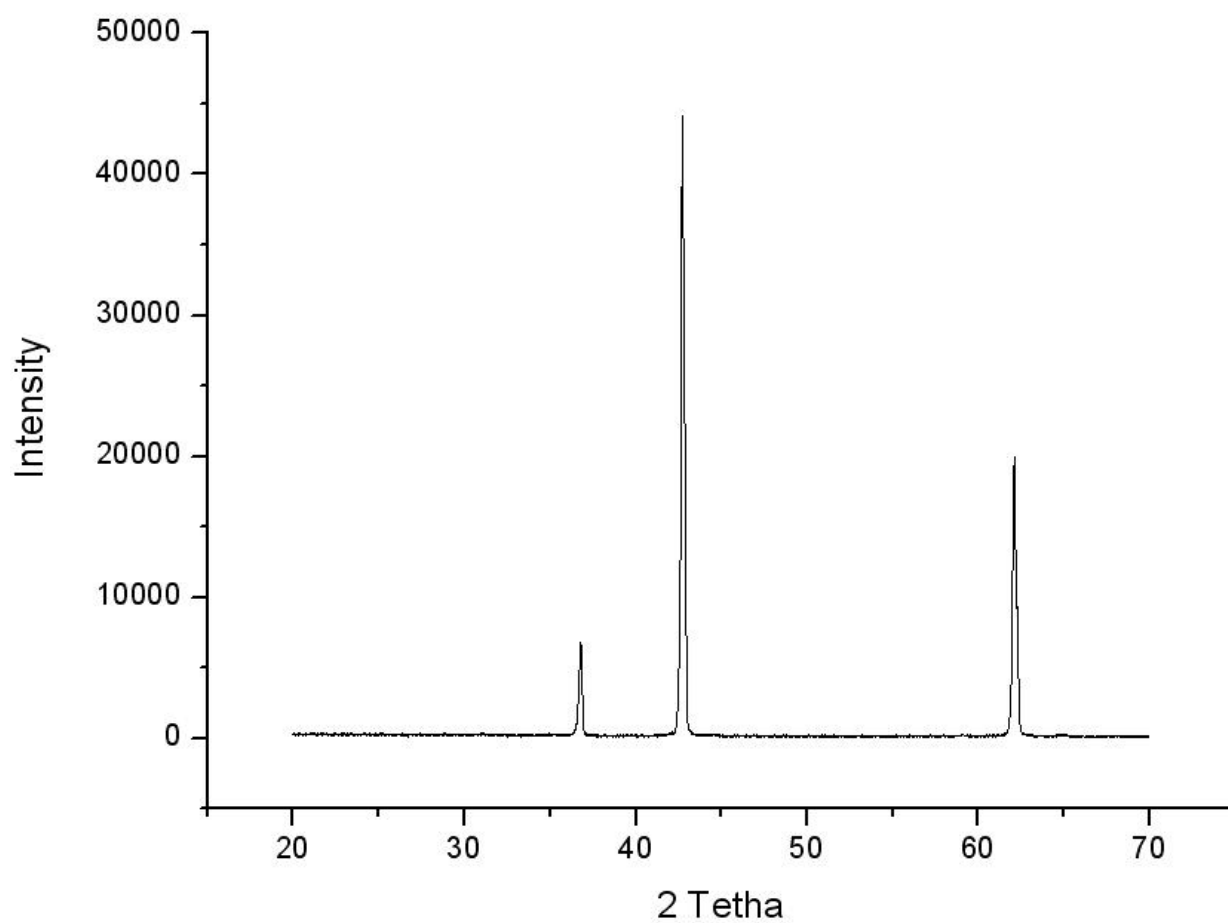


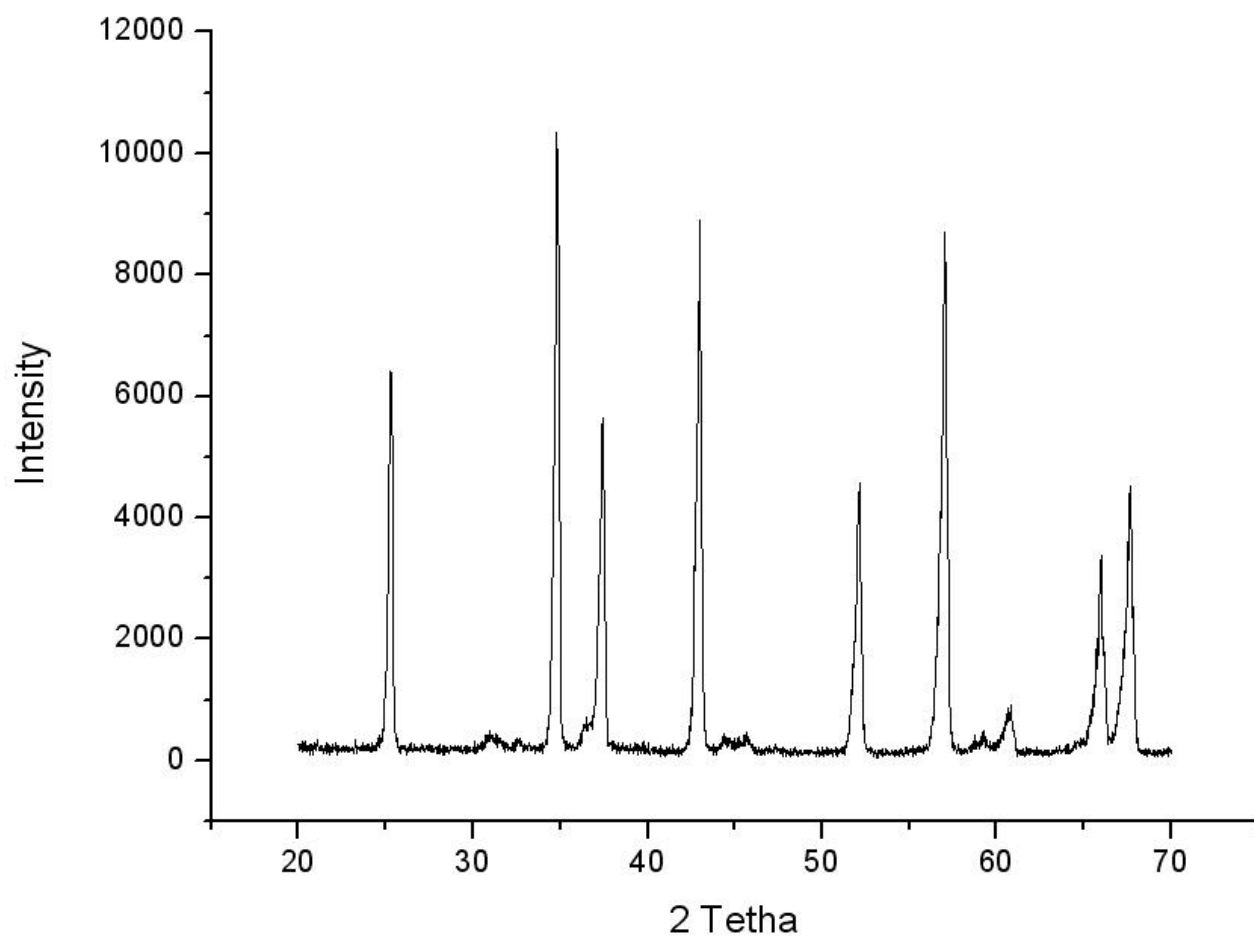
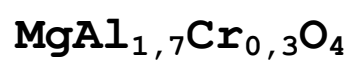




РФА и его результаты.

$\text{Mg}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$





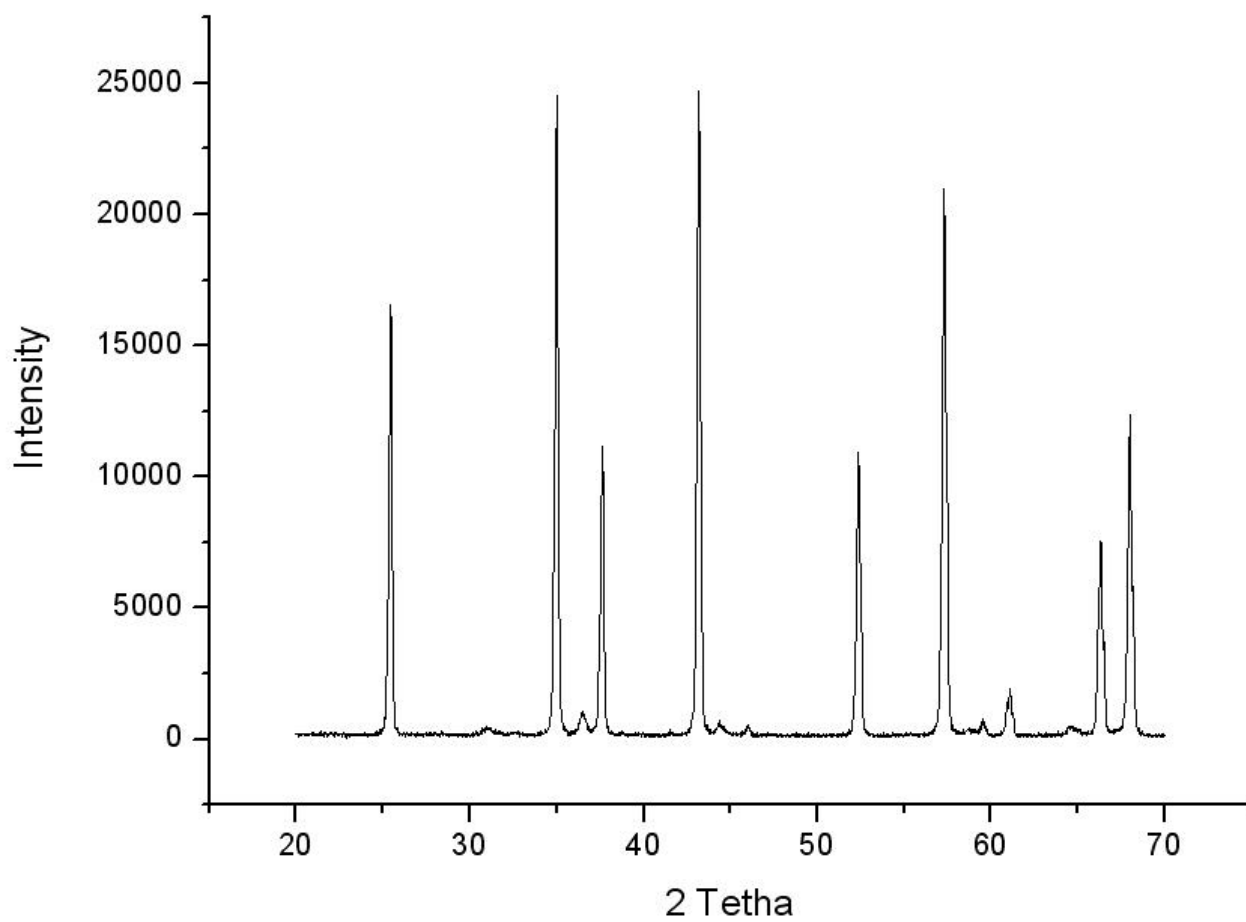
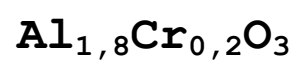
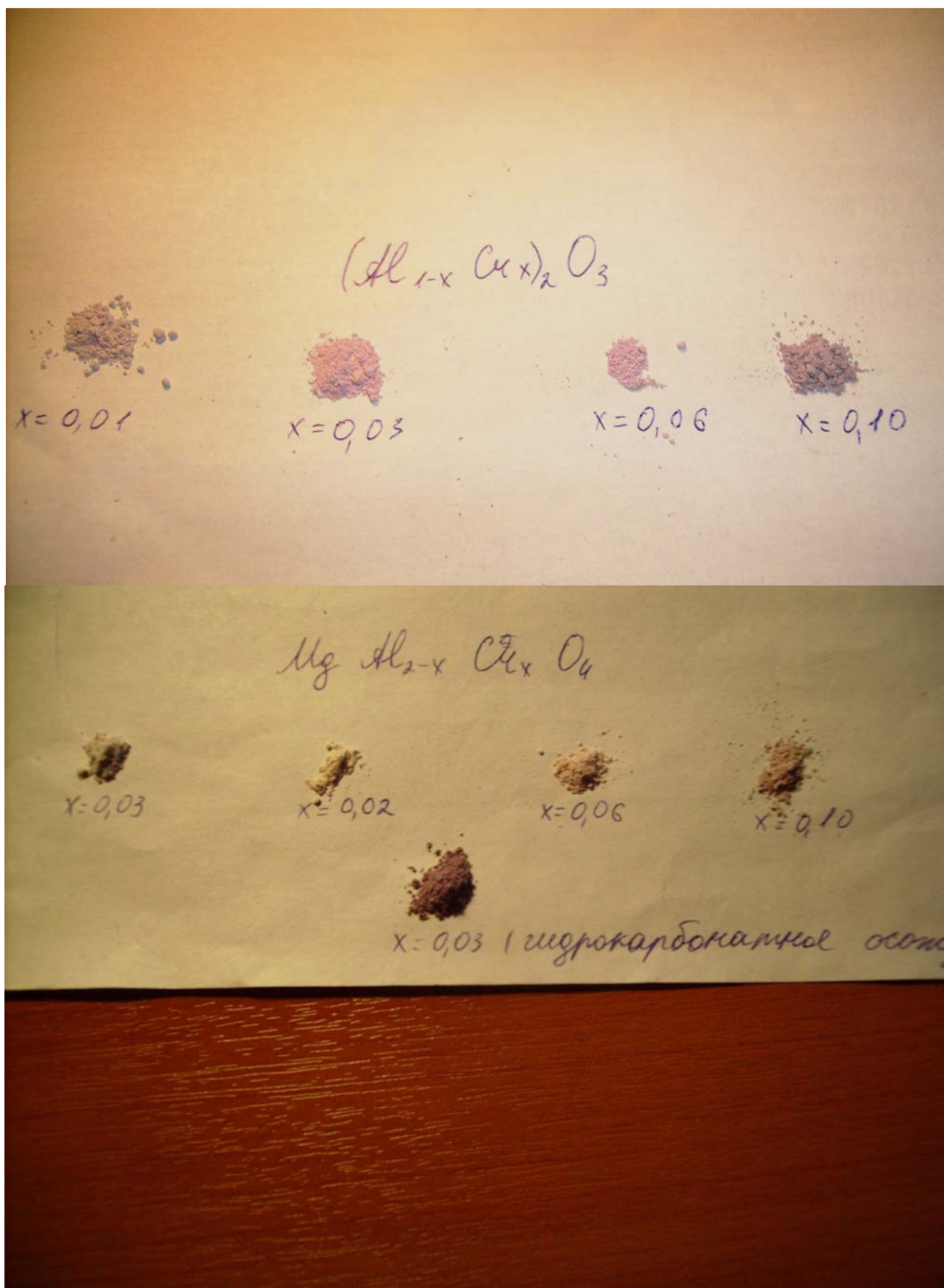


Таблица и фотографии полученных веществ.



Вещества, отоженные с помощью плазмотрона.



$Mg_{0.2}Co_{0.8}O$	твёрдофазный	Осадок	
		Газовая горелка	
		1200	
$Mg_{0.5}Co_{0.5}O$	Соосаждение оксалатов	Газовая горелка	
		Воздуходувная горелка	
		1200	
$Mg_{0.9}Co_{0.1}O$	твёрдофазный	Газовая горелка	
		Воздуходувная горелка	
		1200	

$Mg_{0.5}Co_{0.5}O$	твёрдофазный	Газовая горелка	
		Воздуходувная горелка	
		1200	
$Mg_{0.7}Co_{0.3}O$	твёрдофазный		
		Воздуходувная горелка	

Пожелания .

Советуем всем, кто возьмется за похожую работу, начать с методов химической гомогенизации. Твердые растворы $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ лучше делать методом соосаждения оксалатов: так они получаются быстрее и цвета насыщеннее, хотя у нас получились довольно неплохие образцы и методом твердофазного синтеза. При твердофазном синтезе берите навески как можно меньше, чтобы уменьшить кол-во времени, затрачиваемое на прокаливание на воздуходувной горелке.

Благодарности .

Нашим научным руководителям: Зайцеву
Дмитрий Дмитриевичу, Жирову Александру
Ивановичу, Гаршеву Алексею Викторовичу,
Кореневу Юрию Михайловичу;

Сотрудникам практикума;

Сергею Геннадьевичу Дорофееву;

Аспирантам: Васильеву Александру
Витальевичу, Трусову Льву Артемовичу,
Соколову Петру Сергеичу

и всем кто каким то образом нам
помогал (ну или хотя бы не мешал)