

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Синтез сложных оксидов при температурах, лежащих ниже порога Тамма

Серии **шпинели** состава $LiCr_xAl_{(5-x)}O_8$ были получены методом гомофазного термолиза растворов сложных нитратов, проведённого в неравновесных условиях (при резком разогреве маточного раствора до температур термического разложения твёрдых солей).

Выполнил: Ермоленко П. А.



Руководители: Коренев Ю. М.,
Жиров А. И.,
Гаршев А. В.,
Брылёв А. А.

Москва 2008.

Оглавление

<i>ВВЕДЕНИЕ.....</i>	<i>3</i>
<i>ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.</i>	<i>6</i>
<i>СТРУКТУРА ШПИНЕЛИ.</i>	<i>6</i>
<i>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.</i>	<i>7</i>
<i>СИНТЕЗ ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА $LiAl_5O_8$</i>	<i>7</i>
<i>СИНТЕЗ №1.</i>	<i>7</i>
<i>СИНТЕЗ №2.</i>	<i>8</i>
<i>СИНТЕЗ ЛЕГИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА $LiCr_xAl_{5-x}O_8$</i>	<i>9</i>
<i>ТАБЛИЦА 1.</i>	<i>9</i>
<i>ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....</i>	<i>11</i>
<i>ВИЗУАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ.</i>	<i>11</i>
<i>РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА.....</i>	<i>12</i>
<i>ВЫВОДЫ.</i>	<i>14</i>
<i>ПОЖЕЛАНИЯ.</i>	<i>14</i>
<i>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.</i>	<i>15</i>

Введение.

Основной целью настоящей работы стало совершенствование методик синтеза шпинелей со структурой на основе матрицы состава $\text{LiAl}(\text{Al}_2\text{O}_4)_2$ (брутто – формула LiAl_5O_8 , $T_{\text{пл.}} = 1950^\circ\text{C}$), легированной ионами Cr^{3+} , с целью получения структур состава $\text{LiAl}_{(5-x)}\text{Cr}_x\text{O}_8$ при температурах, лежащих ниже порога Тамма. В ходе рассмотрения методик, приведённых в более ранних работах, возникла серия идей по их усовершенствованию. При этом автор настоящей работы взял на себя смелость выдвинуть ряд критических замечаний:

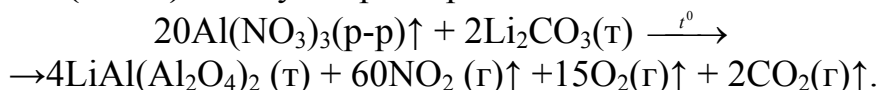
Так, например, применение тугоплавких оксидов (Al_2O_3 , $T_{\text{пл.}} = 2044^\circ\text{C}$) и карбоната лития (Li_2CO_3), который при $T > T_{\text{пл.}} = 732^\circ\text{C}$ переходит в оксид (Li_2O , $T_{\text{пл.}} = 1453^\circ\text{C}$) в качестве исходных веществ в *твёрдофазном* синтезе, проводимом при температурах существенно более низких, чем $2/3$ от температуры плавления данных оксидов (как исходных веществ, так и целевого соединения), является сомнительным с точки зрения самой возможности проведения высокотемпературной гомогенизации исходной смеси реагентов. В пользу непригодности использования Li_2O , образующегося из твёрдых солей при нагревании говорит и тот факт, что при $T > 1000^\circ\text{C}$ (1273K) этот оксид начинает возгоняться, и хотя температура Тамма для Li_2O и составляет 878°C , температура начала возгонки Li_2O всё равно лежит ниже порога Тамма для Al_2O_3 , (1272°C), что особенно существенно при длительном отжиге смеси твёрдых реагентов.

При анализе работ предшественников (Кушнир П., Пыхова А., 2007г.) стоит всё же отметить синтез, в котором в качестве исходных весовых форм выступают нонагидрат состава $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и Li_2CO_3 по следующей причине:

При нагревании исходный нонагидрат растворяется в собственной кристаллизационной воде и переходит (в ‘расплаве’) в гексагидрат $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кислые продукты разложения гексагидрата $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, начинающегося при $T > 50^\circ\text{C}$ (такие, как NO_2 и HNO_3) переводят ионы Li^+ в раствор (см. выше) по реакции:



Дальнейшее повышение температуры вызывает полный распад ионов NO_3^- в полученной гомогенной системе с образованием целевого продукта $\text{LiAl}(\text{Al}_2\text{O}_4)_2$ по суммарной реакции:



Недостаток метода:

Использование гигроскопичного $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в качестве весовой формы.

Приведенные в той же работе попытки использования Al_2O_3 при

синтезе легированных образцов вызывает в этой связи особое сомнение (по соображениям, изложенным выше).

При этом некоторое внимание привлёк к себе упомянутый в ней т. н. **“бумажный синтез”** с использованием *растворов* исходных реагентов. Использование растворов представляется обоснованным в силу следующих двух причин:

Во-первых, это – решение проблемы, связанной с достижением необходимой степени гомогенизации исходного набора катионов элементов, входящих в состав целевого продукта. В такой системе, как раствор, данное условие выполняется уже на начальном этапе.

Во-вторых, следует принять во внимание тот факт, что температуры разложения соответствующих солей, присутствующих в составе исходного раствора, лежат в области, расположенной значительно ниже порога Тамма для соответствующих оксидов. Иными словами, если доступный потолок температур достигает лишь области температур, характерных для разложения солей, но не превосходит порога, связанного с тугоплавкостью таких оксидов, как Al_2O_3 , возникает идея подвергнуть раствор (гомогенную систему с заранее подобранной пропорцией катионов) термическому воздействию таким образом, чтобы:

- а) Избежать “расслоения” состава выпадающей твёрдой фазы, связанного с различной растворимостью исходных солей.
- б) Подобрать анионный состав исходной системы реагентов таким образом, чтобы область температур, при которых происходит термолиз соответствующих солей, во-первых, была сравнительно узкой, во-вторых – находилась в области сравнительно невысоких температур.

По мнению автора настоящей работы, обеим этим требованиям удовлетворяет раствор нитратов соответствующих металлов, выверенный по соотношению катионов и почти насыщенный при комнатной температуре. Если этот раствор подвергать резкому воздействию высокой температуры, то в его элементарном объёме за сравнительно короткое время в условиях, исключающих отдельное осаждение солей из раствора (т. е. при достаточно быстром нагреве в условиях сильного перепада температур и при высокой удельной поверхности порции раствора) происходит не только испарение растворителя (воды), но одновременно с этим идёт реакция термолиза. И хотя данный метод, основанный на “тепловом ударе” почти реализуется в ходе т. н. “бумажного синтеза”, ранее не сообщалось о применении этого метода при синтезе шпинелей, легированных катионами хрома, т. к. авторы более ранних работ остановили своё внимание на твёрдофазных синтезах, исходя при этом в своей работе из тугоплавких оксидов.

Недостаток бумажного синтеза как метода обусловлен тем, что температура горения бумаги лежит ниже области температур

разложения большинства солей (за исключением, разве что, нитратов). При этом одни нитраты (в случае их использования в “бумажном синтезе”) более склонны переходить в карбонаты (Li_2CO_3), а другие – в оксиды (Al_2O_3), что опять-таки приводит к расслоению состава образующейся твёрдой фазы за счёт “изъятия” из неё катионов Li^+ , переходящих в состав карбоната.

С учётом всего вышеприведённого, автор остановил свой выбор на методике, согласно которой:

- 1) В качестве весовой формы берётся металлический алюминий в виде фольги, которая растворяется в 10% растворе HNO_3 , взятом в некотором избытке, по реакции:

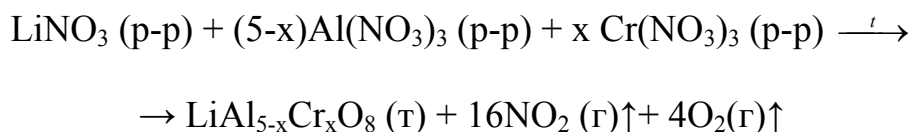


- 2) В качестве второй весовой формы берётся навеска Li_2CO_3 , которая добавляется в раствор, полученный в п.1., и растворяется в нём по реакции:



- 3) Раствор, полученный в п.п. 1) – 2) легируется путём добавления к нему рассчитанного по формуле (1) количества раствора $\text{Cr(NO}_3)_3$ и упаривается на водяной бане до насыщенного при комнатной температуре.

- 4) Раствор, полученный в п.п. 1) – 3) добавляется по каплям в раскалённый добела алундовый тигель, где и образуется целевой продукт по реакции:



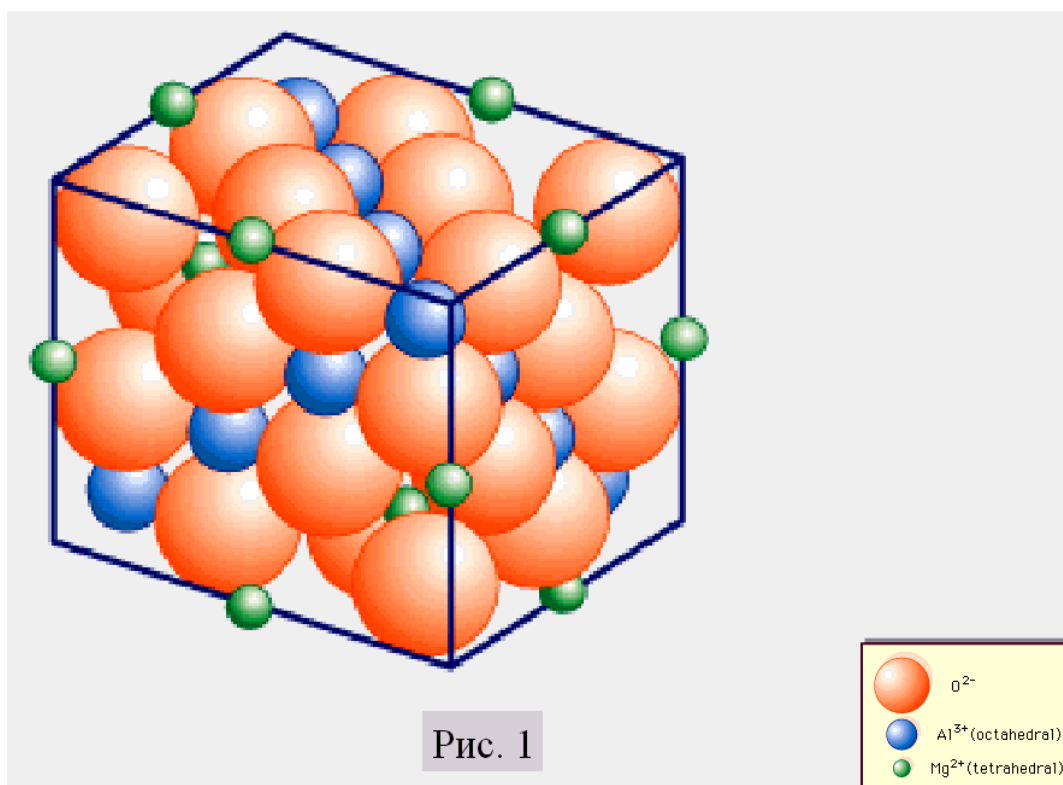
Конечный продукт перетирается в ступке и подвергается отжигу при 1200°C .

Отметим, что образование LiNO_2 при прокаливании LiNO_3 является лишь промежуточной стадией на пути разложения нитрата лития до соответствующего оксида. Согласно литературным данным, это справедливо для нитратов лёгких щелочных металлов, начиная с NaNO_3 .

Литературный обзор.

Структура шпинели.

Структура минерала под названием “шпинель” состава MgAl_2O_4 (согласно энциклопедии), наглядно показана на **рис. 1**.



Структура LiAl_5O_8 получается из неё путём симметрической замены одной половины позиций ионов Mg^{2+} (отмечены зелёным) ионами Li^+ , а другой половины этих позиций – ионами Al^{3+} (отмечены синим). В образованной таким образом структуре ионы Al^{3+} , в свою очередь, могут замещаться ионами Cr^{3+} . При всех подобных заменах порядок расположения анионов O^{2-} сохраняется.

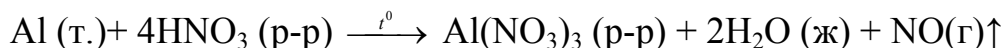
Экспериментальная часть.

Синтез чистого вещества $LiAl_5O_8$.

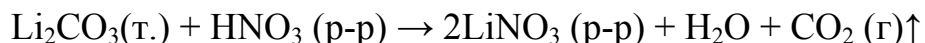
Синтез №1.

В ходе синтеза сложного оксида $LiAl(Al_2O_4)_2$ (брутто – формула $LiAl_5O_8$) была взята навеска **0,5037г** алюминиевой фольги (0,018668 моль **Al**). Масса соответствующей навески карбоната лития, рассчитанная исходя из взятой навески алюминия, составила **0,1379 г** (0.001866 моль Li_2CO_3). Кусочки фольги были помещены в химический стакан ёмкостью 200 мл, в который был предварительно налит **10% р-р HNO_3** в количестве 50 мл.

Стакан с реакционной смесью был помещён на асбестовую сетку, накрыт часовым стеклом и нагрет газовой горелкой почти до кипения до полного растворения алюминия в азотной кислоте в ходе реакции, идущей по уравнению:

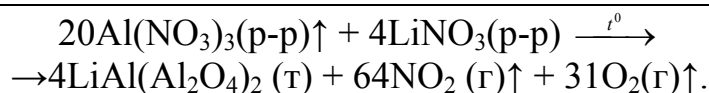


Далее в полученном кислом растворе была растворена вышеуказанная навеска карбоната лития по реакции:



Полученный раствор нитратов лития и алюминия, содержащий соответствующие катионы в необходимом мольном отношении и имеющий кислую реакцию (в силу избытка HNO_3) далее был охлаждён до комнатной температуры и отфильтрован на воронке Бюхнера с бумажным фильтром. Объём фильтрата составил 39 мл, масса – 42, 62 г. Фильтрат был упарен на водяной бане до объёма 23 мл и сохранён в мерной колбе объёмом 50 мл. Масса колбы с раствором (измеренная на аналитических весах) составила 54. 2763 г.

Приготовленный раствор был добавлен по каплям в алундовый тигель, раскалённый до оранжево-белого каления. Раствор поступал в тигель вдоль его внутренней стенки. Каждая новая капля раствора вносилась в тигель лишь после полного испарения предыдущей и полного прекращения выделения бурого газа по реакции:

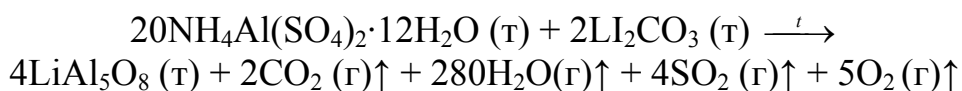


По завершении процесса содержимое тигля было растёрто в фарфоровой ступке и взвешено. Масса образца составила в точности 1.00 г.

После отжига при 1200°C масса образца осталась неизменной.

Синтез №2.

Для сравнения методик был также проделан *твёрдофазный* синтез, также с целью получение чистого **LiAl₅O₈**. Синтез был осуществлён путём спекания тонкодисперсной смеси **Li₂CO₃** и **NH₄Al(SO₄)₂·12H₂O** по реакции:



Для навесок **NH₄Al(SO₄)₂·12H₂O** (4,2г) и **Li₂CO₃** (0,0685г) масса конечного продукта составила 1.08 г и не изменилась после отжига, проведённого при 1200°C.

Был получен образец белой монолитной массы, отличающейся высокой твёрдостью.

Данный образец (наряду с другими) был подвергнут рентгеноструктурному исследованию, результаты которого будут обсуждаться в соответствующем разделе.

Синтез легированных образцов состава $\text{LiAl}_{(5-x)}\text{Cr}_x\text{O}_8$.

Синтез образцов, легированных хромом, был проведен аналогично методике, изложенной для синтеза чистого LiAl_5O_8 и приведенной в разделе “Синтез №1”, с той лишь разницей, что в исходный маточный раствор вносилась примесь ионов Cr^{3+} , рассчитанная для соответствующего значения x исходя из мольных концентраций применительно к соотношению объема раствора из “Синтеза №1” и раствора, приготовленного, исходя из навески кристаллогидрата $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Концентрация ионов Al^{3+} в азотнокислом растворе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ приготовленном, исходя из навески алюминиевой фольги массой 4,615 г аналогично методике, изложенной в разделе “Синтез №1”, составила 1,054 моль/л. Далее в этом растворе была растворена навеска Li_2CO_3 массой 1,2616 г. Объем раствора составил 162 мл.

Для приготовления раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ была взята мерная колба объемом 50 мл, навеска кристаллогидрата $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 3г, и соответствующий объем дистиллированной воды. Общий объем раствора был доведён в мерной колбе до 50 мл, так что концентрация катионов Cr^{3+} в нём составила 0,17341 моль/л.

Объем маточного раствора, предназначенного для синтеза соединения $\text{LiAl}_{(5-x)}\text{Cr}_x\text{O}_8$ и полученного смешением первых двух, во всех случаях брался равным 10 мл (V_0). При этом объем раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ рассчитывался для каждого значения x по формуле (1):

$$V_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{V_0}{1 + \frac{1}{x} \cdot \frac{C_{\text{Cr}^{3+}}}{C_{\text{Al}^{3+}}}}, \quad (1)$$

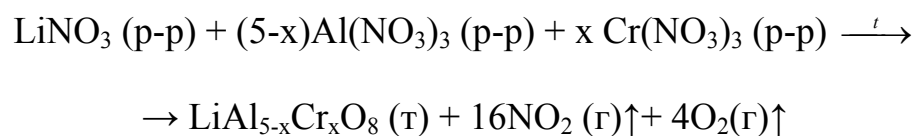
приведшей к значениям, приведённым в **Таблице 1**.

Таблица 1.

x	0,05	0,1	0,2	0,02	0,01
$V_{\text{Cr}^{3+}}$, мл	2,3	3,8	5,5	1,1	0,57
$V_{\text{Al}^{3+}}$ мл	7,7	6,2	4,5	8,9	9,43

Каждый из полученных растворов был набран в мерную пипетку объемом 10 мл и медленно добавлен по каплям в алундовый тигель, раскалённый до оранжево-белого каления на воздуходувной горелке. При этом наблюдалось выделение бурого газа (NO_2), в соответствии с

реакцией:



Сухие остатки продуктов, извлечённые из тиглей по завершении реакции термолиза, далее были перетёрты в ступке, взвешены и отожжены при 1200°C.

Вес и внешний вид образцов после отжига остался неизменным.

Все полученные образцы прошли рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены в соответствующем разделе.

Обсуждение результатов.

Визуальный анализ синтезированных образцов.

Чистый $\text{LiAl}(\text{Al}_2\text{O}_4)_2$ представляет собой вещество, окрашенное в ровный ярко-белый цвет.

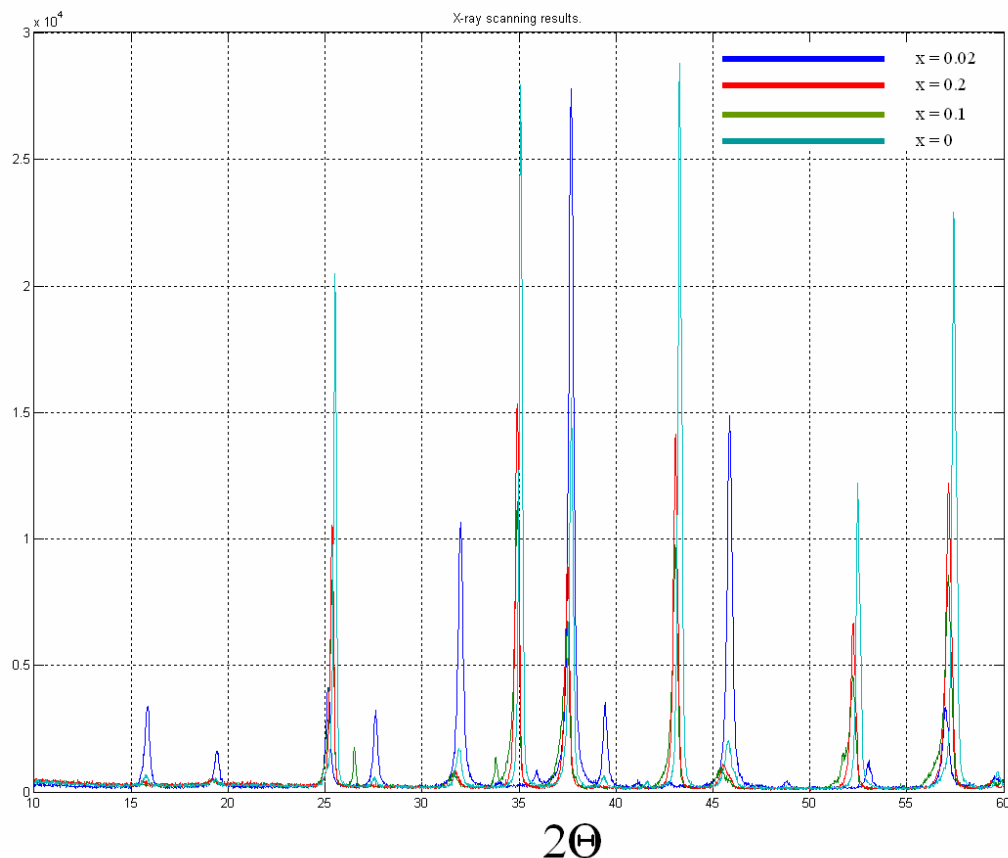
Цвет полученных образцов, содержащих катионы Cr^{3+} (состава $\text{LiAl}_{(5-x)}\text{Cr}_x\text{O}_8$) обнаружил плавный переход оттенков от светло – зеленовато – жёлтого ($x = 0,02$) до насыщенно - розового ($x = 0,2$).

Все образцы, полученные *капельным* методом, не изменили оттенок цвета после отжига даже при 1200°C , что (в дополнении к результатам рентгенофазового анализа) позволяет считать их монофазными соединениями.

Результаты рентгенофазового анализа.

Результаты рентгенофазового анализа четырёх образцов, полученных из растворов капельным методом по реакции термолиза, показан на **Рис. 2**.

Рис. 2

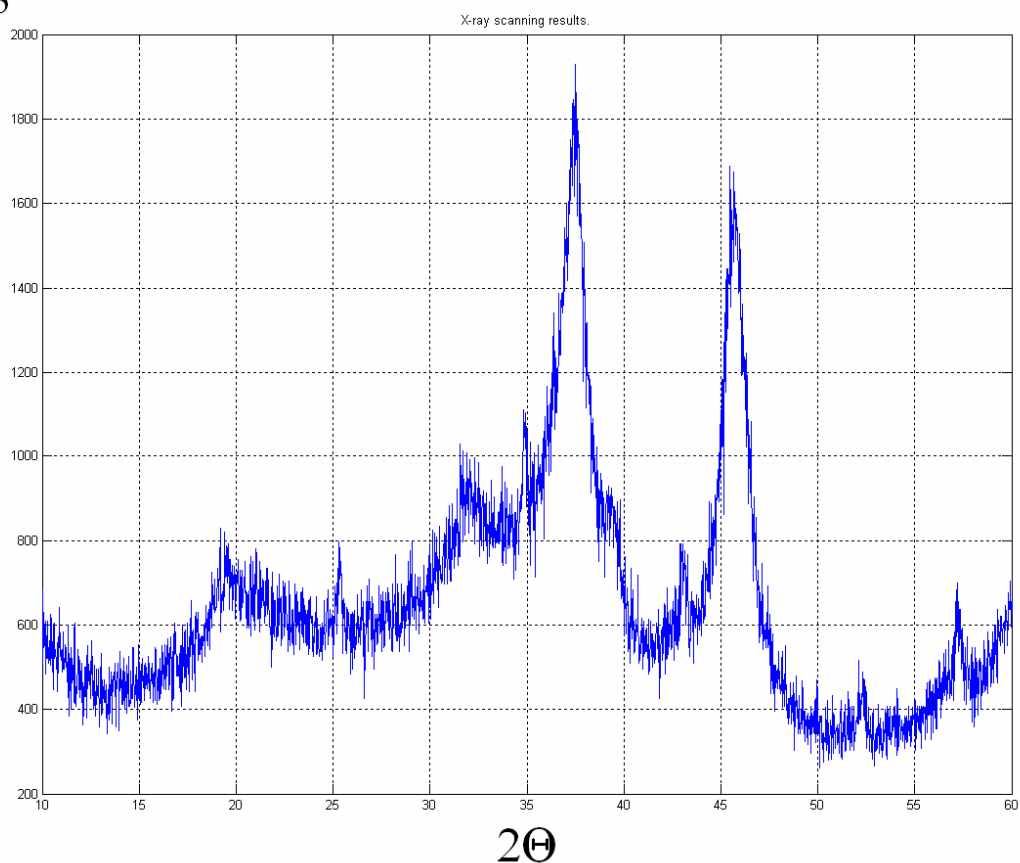


Анализ проводился в гониометре Гинье FR-552.

Общий вид рентгенограмм показывает плавность и постепенность смещения дифракционных пиков по положению и высоте при переходе от контрольного образца индивидуального соединения $\text{LiAl}(\text{Al}_2\text{O}_4)_2$ к образцам, легированным ионами хрома. Такое поведение и общий вид пиков ясно свидетельствуют о том, что в ходе всех синтезов, проведённых по новой методике, были получены *индивидуальные* соединения состава $\text{LiAl}_{(5-x)}\text{Cr}_x\text{O}_8$.

Рентгенограмма образца, полученного в ходе попытки осуществления *твёрдофазного* синтеза чистого вещества $\text{LiAl}(\text{Al}_2\text{O}_4)_2$, приведена отдельно на **Рис. 3**. и обнаруживает качественное отличие от всех предыдущих. Такое поведение образца говорит о том, что продукт представляет собой механическую смесь.

Рис. 3



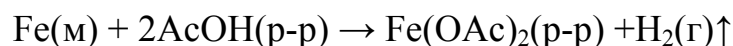
Таким образом **Рис.3** ясно показывает, что все попытки осуществить *твёрдофазный* синтез в диапазоне температур, лежащих существенно ниже температур Тамма (как исходных оксидов, даже в условиях их образования, так и целевого соединения), себя не оправдали.

Выводы.

1. Была успешно испытана и отработана новая, блестяще себя оправдавшая методика синтеза индивидуальных оксидных соединений в диапазоне температур, лежащих *ниже* температур Тамма. (Т. е. 'под куполом' пиков соединений на фазовой диаграмме).
2. Показана несостоятельность любых попыток получения тех же соединений при тех же температурах в ходе *твёрдофазного* синтеза.
3. Вещества были исследованы как визуально, так и при помощи рентгенофазового анализа.

Пожелания.

1. Попробовать получить соединения с более высоким содержанием хрома.
2. Найти точную границу x при легировании исходной шпинели $\text{LiAl}(\text{Al}_2\text{O}_4)_2$ ионами хрома согласно приведённой здесь методике.
3. Получить рубин состава $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ в виде индивидуального мелкодисперсного соединения методом, аналогичным приведённому в настоящей работе, стараясь при этом превзойти значение x , достигнутое ранее. Найти пороговое значение x для *монофазных* образцов, полученных новым методом.
4. Применить метод ***циклического зонного лазерного спекания в вакууме*** для спрессованных мелкодисперсных образцов монофазных соединений, полученных методом, применённым в настоящей работе, стремясь при этом повысить их оптическую изотропию.
5. Опробовать полученные материалы в качестве рабочих тел для ОКГ (лазеров).
6. Испробовать метод гомофазного неравновесного термолиза для получения легированных магнитных шпинелей состава $\text{Fe}_{(1-x-y)}\text{A}_x\text{B}_y\text{Al}_2\text{O}_4$, исходя при этом из ацетатного раствора, получаемого *in statu* с использованием металлического железа в качестве исходной весовой формы:



Список литературы.

1. Энциклопедия «Britannica» (электронная CD - версия).
2. «Химическая энциклопедия», Москва 1988.
3. «Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов», С-П «Наука».
4. «Отчёт по десятинедельному практикуму», Кушнир П., Пыхова А., ФНМ МГУ, 2007г.