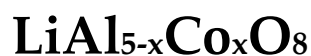
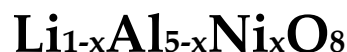
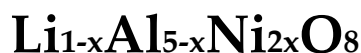
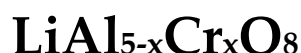


Московский Государственный Университет имени
М.В.Ломоносова

Факультет Наук о Материалах

*Отчет по десятинедельному
практикуму.*

Синтез шпинелей состава:



Выполнили студенты 1 курса ФНМ

Макаров П.Ю., Шевелкина Е.Д.

Научный руководитель Брылев О.А.

Москва

2008 г.

Введение

Основной целью нашей работы было приобретение основных навыков практической работы в процессе получения и исследования твердых растворов со структурой шпинели Cr_2O_3 , NiO , CoO , Mn_2O_3 в LiAl_5O_8 .

Основными задачами были получение однофазных образцов системы оксидов и изучение строения и некоторых свойств полученных образцов путем наблюдения изменения окраски при изменениях соотношений катионов в соединении.

Существует несколько способов получения твердых растворов. В нашей работе использовался высокотемпературный твердофазный синтез. Для последующего спекания смеси были приготовлены механическим измельчением компонентов.

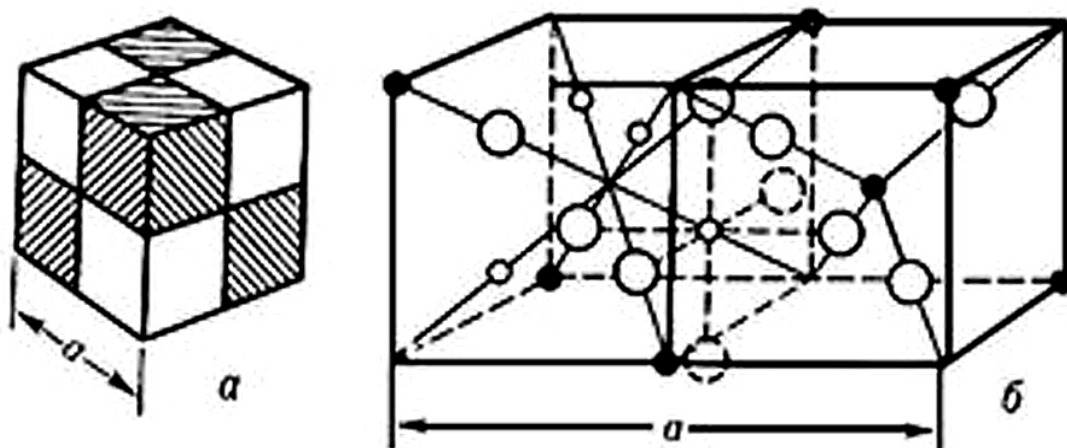
Для исследования полученных образцов, проводился рентгенофазовый анализ (РФА). Параллельно с этим анализировался и цвет получаемых порошков.

Далее приводится теоретическое описание основных аспектов синтеза и методики, выбранных нами на основании теоретических данных, а также сделанные нами выводы.

Литературный обзор

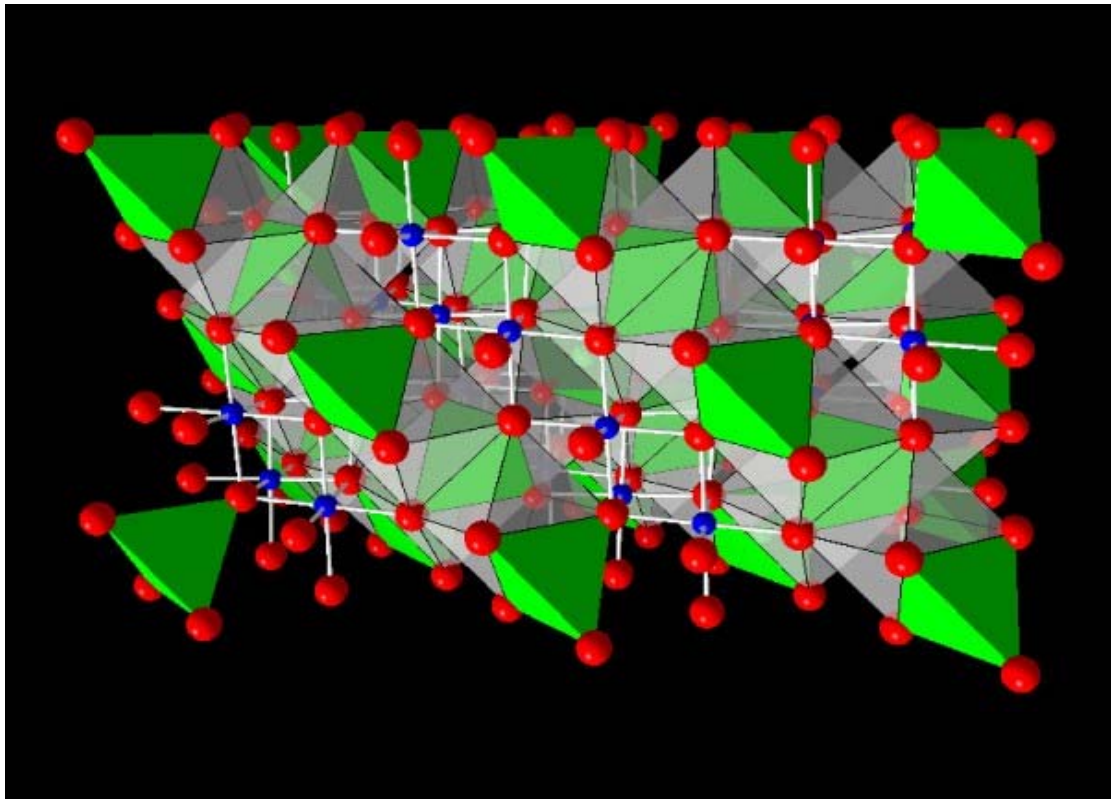
Оксид лития Li_2O – сильное основание, способное образовать целый ряд соединений с оксидом алюминия Al_2O_3 . Алюминий, находящийся в тетраэдрическом положении, легко соединяется углами для образования полимерных анионов, сходных по строению с SiO_2 и силикатами. Наиболее распространенное соединение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

Для начала познакомимся с понятием «шпинель». Структура шпинели была впервые изучена Брэггом и Нишикава, ее элементарная ячейка содержит восемь «молекул» $(\text{AlI}, \text{B2III})\text{O}_4$. 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.



- а Схематическое изображение элементарной ячейки шпинельной структуры (ее удобно разделить на 8 частей-октанов)
- б Два октанта шпинельной структуры. Большими светлыми кружками обозначены ионы кислорода, малыми светлыми и черными - ионы металла в октаэдрических и тетраэдрических узлах соответственно.

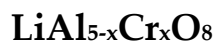
Состав элементарной ячейки простейшей шпинели описывается формулой $Mg_8Al_{16}O_{32}$. На 32 иона кислорода при кубической плотной упаковке приходится 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические пустоты, но в пространственной группе шпинели существуют эквивалентные позиции только для 8 ионов Mg^{2+} с тетраэдрической 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 $OMgAl_3$).



Структура LiAl_5O_8 - обратная структура шпинели: В таких структурах восемь тетраэдрических позиций заняты не атомами А, а половиной атомов В; оставшая 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 $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$) 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

1 группа синтезов: получение $\text{LiAl}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$ путем замещения Li Cr



Масса конечного вещества – Y г

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

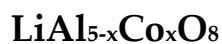
Получаем:

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74 * Y / ((270 + 25x) * 2) = 37Y / (270 + 25x) \text{г};$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = (102 * Y * (5-x)) / ((270 + 25x) * 2) \text{г};$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = (252 * Y * x) / ((270 + 25x) * 2) \text{г};$$

2 группа синтезов: получение $\text{LiAl}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ путем замещения Li Co



Масса конечного вещества – Y г

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

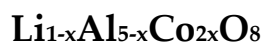
Получаем:

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74 * Y / ((270 + 31,933x) * 2) = 37Y / (270 + 31,933x) \text{г};$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = (102 * Y * (5-x)) / ((270 + 31,933x) * 2) \text{г};$$

$$m(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = (273,1 \cdot Y \cdot x / (270 + 31,933x)) \text{ г};$$

3 группа синтезов: получение $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_8$ путем замещения Li и Al Co



Масса конечного вещества – Yг

$$\text{Количество } (\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_8) = Y \text{ г} / (270 + 83,86x) \text{ г/моль}$$

Получаем:

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74 \cdot (1-x) \cdot Y / ((270 + 31,933x) \cdot 2) \text{ г};$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = (102 \cdot Y \cdot (5-x)) / ((270 + 31,933x) \cdot 2) \text{ г};$$

$$m(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = (273,1 \cdot Y \cdot 2x / (270 + 31,933x)) \text{ г};$$

4 группа синтезов: получение $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_8$ путем замещения Li и Al Ni



Масса конечного вещества – Yг

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

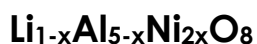
Получаем:

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74 \cdot (1-x) \cdot Y / ((270 + 24,7x) \cdot 2) \text{ г};$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = (102 \cdot Y \cdot (5-x)) / ((270 + 24,7x) \cdot 2) \text{ г};$$

$$m(\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4,4\text{H}_2\text{O}) = (138,2 \cdot Y \cdot x / (270 + 24,7x)) \text{г};$$

5 группа синтезов: получение $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_8$ путем замещения Li и Al Ni



Масса конечного вещества – Yг

$$\text{Количество } (\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_8) = Y \text{г} / (270 + 24,7x) \text{г/моль}$$

Получаем:

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74 \cdot (1-x) \cdot Y / ((270 + 24,7x) \cdot 2) \text{г};$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = (102 \cdot Y \cdot (5-x)) / ((270 + 24,7x) \cdot 2) \text{г};$$

$$m(\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4,4\text{H}_2\text{O}) = (138,2 \cdot Y \cdot 2x / (270 + 24,7x)) \text{г};$$

6 группа синтезов: получение $\text{LiAl}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_8$ путем замещения Li Mn



Масса конечного вещества – Yг

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

Получаем:

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74 \cdot Y / ((270 + 27,938x) \cdot 2) = 37Y / (270 + 27,938x) \text{г};$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = (102 \cdot Y \cdot (5-x)) / ((270 + 27,938x) \cdot 2) \text{г};$$

$$m(\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = (179 \cdot Y \cdot x / (270 + 27,938x)) \text{г};$$

7 группа синтезов: получение $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_8$ путем замещения Li и Al Mn



Масса конечного вещества – Yг

Количество ($\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_8$) = $Y / (270 + 27,938x)$ г/моль

Получаем:

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74 * (1-x) * Y / ((270 + 27,938x) * 2) = 37Y / (270 + 27,938x) \text{ г};$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = (102 * Y * (5-x)) / ((270 + 27,938x) * 2) \text{ г};$$

$$m(\text{MnC}_2\text{O}_4 * 2\text{H}_2\text{O}) = (179 * Y * 2x) / (270 + 27,938x) \text{ г};$$

Результаты

Каждую смесь перед отжигом в печи предварительно перетерли и прокалили над горелкой.

На следующих рисунках представлены цвета смесей, отожженных при температурах 900 и 1200.



После 900;	После 1200;
$\text{Li}_1\text{Al}_{4,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_8$	$\text{Li}_1\text{Al}_{4,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_8$
$\text{Li}_1\text{Al}_{4,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_8$	$\text{Li}_1\text{Al}_{4,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_8$
$\text{Li}_1\text{Al}_{4,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_8$	$\text{Li}_1\text{Al}_{4,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_8$
$\text{Li}_1\text{Al}_{4,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_8$	$\text{Li}_1\text{Al}_{4,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_8$
$\text{Li}_1\text{Al}_{4,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_8$	$\text{Li}_1\text{Al}_{4,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_8$

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

Температура 900°C	Температура 1200°C
$\text{Li}_{0,9}\text{Al}_{4,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_8$	$\text{Li}_{0,9}\text{Al}_{4,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_8$
$\text{Li}_{0,8}\text{Al}_{4,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_8$	$\text{Li}_{0,8}\text{Al}_{4,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_8$
$\text{Li}_{0,7}\text{Al}_{4,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_8$	$\text{Li}_{0,7}\text{Al}_{4,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_8$

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

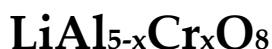
Температура 900	Температура 1200
$\text{Li}_{0,8}\text{Al}_{4,8}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_8$	$\text{Li}_{0,85}\text{Al}_{4,85}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_8$
$\text{Li}_{0,85}\text{Al}_{4,85}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_8$	$\text{Li}_{0,8}\text{Al}_{4,8}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_8$

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

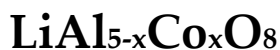
Температура 900	Температура 1200
$\text{Li}_1\text{Al}_{4,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_8$	$\text{Li}_1\text{Al}_{4,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_8$
$\text{Li}_1\text{Al}_{4,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_8$	$\text{Li}_1\text{Al}_{4,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_8$
$\text{Li}_1\text{Al}_{4,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_8$	$\text{Li}_1\text{Al}_{4,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_8$
$\text{Li}_1\text{Al}_{4,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_8$	$\text{Li}_1\text{Al}_{4,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_8$

Обсуждение результатов

Визуальный анализ полученных образцов.



После отжига при 1200 образцы с предполагаемой формулой $\text{LiAl}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_8$ окрасились в оттенки розового цвета (от светло-розового до грязно-розового), что позволяет нам утверждать, что вещества приведенные в таблице являются твердыми растворами



После отжига при 900 образцы с предполагаемой формулой $\text{LiAl}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_8$ окрасились в синие тона (от светлого до темного), что позволяет нам утверждать, что уже при 900°C часть Al заместилась Co. После отжига при 1200°C заметно насыщение окраски, что говорит о «дозамещении». Полученные в-ва являются твердыми растворами.

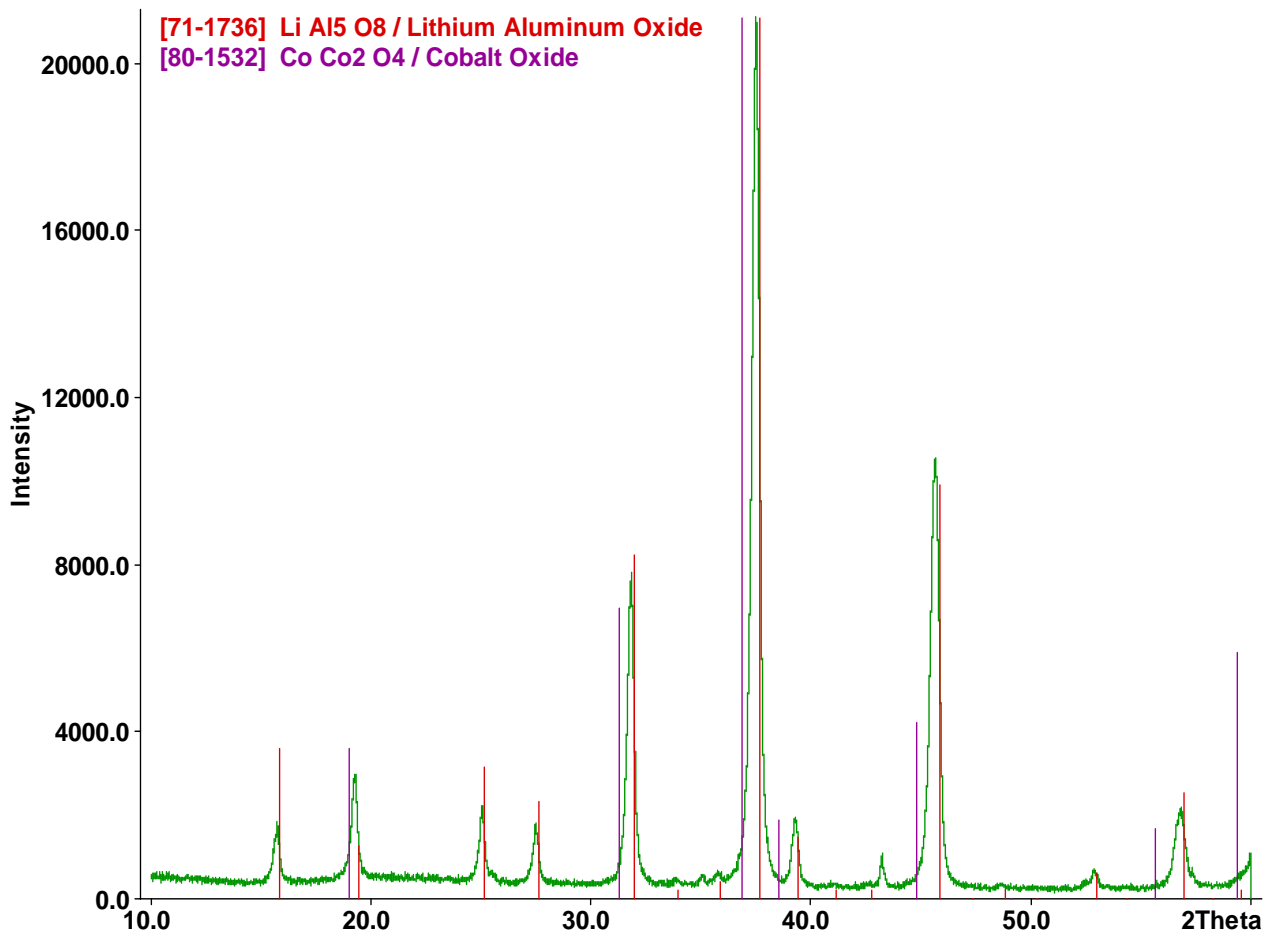


После отжига при 1200°C образцы с предполагаемыми формулами $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_x\text{O}_8$ и $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5-x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_8$ окрасились в оттенки от светло-голубого и светло-голубо-зеленого цвета до более насыщенных, что позволяет нам утверждать, что вещества приведенные в таблице являются твердыми растворами.



После отжига при 1200°C образцы окрасились в оттенки от светло-телесно-коричневого, что позволяет нам утверждать, что вещества приведенные в таблице являются твердыми растворами.

Результаты РФА (на примере $\text{Li}_1\text{Al}_{4,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_8$):



Пики LiAl_5O_8 смещены относительно пиков исследуемого вещества, так как при замещении параметры решетки изменились. И факт смещения пиков подтверждает что допирование атомами кобальта состоялось. Но в исследуемом образце были также обнаружена примесь CoCo_2O_4 .

Все остальные образцы имеют аналогичные рентгенофазовые диаграммы, что свидетельствует о том, что в образцах не наблюдается гетерофазности и все они являются твердыми 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.
- Вещества были исследованы при помощи рентгенофазового анализа.

Пожелания

- Пробовать получать соединения другими способами, например, методом бумажного синтеза, о котором упоминалось в начале нашей работы.
- Провести рентгенофазовый анализ большего количества веществ и сравнить его результаты.

Благодарности

Хотим выразить благодарность всем преподавателям химии, а в особенности Жирову А.И. и Брылеву О.А. за неоценимую помощь, бесценные советы и терпение. Огромное спасибо всем, кто нас поддерживал и верил в нас.

Список использованной литературы

1. «**Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов**» С-
П. «Наука».

2. Вест А. **Химия твердого тела**. Т.1, М.: Изд-во «Мир», 1988.

3. **Calculation of a phase diagram for the $\text{LiO}_{0,5}\text{-Al}_{10?/5}$ System**
oby Harlan J/ Byker? Isaak Elierer, Naomi Elierer fnd Reed A.

Howald, **The Journal of Physical**

Chemistry, Vol. 83, No. 18, 1979.

Фотографии некоторых образцов из полученных нами:

