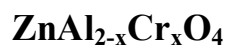


Отчет по десятинедельному практикуму

Синтез и исследование шпинелей



Выполнили:

Кочетков И.Р.,

Скориков А.С.,

Соколова Е.Ю.

Руководители:

Жиров А.И.,

Брылёв О. А.,

Гаршев А. В.,

Григорьева А. В.

Содержание

Введение.....	3
Структура шпинели.....	3
Экспериментальная часть.....	4
Получение прекурсоров.....	4
Получение хромоаммонийных квасцов.....	4
Получение цинкаммонийного шенита.....	4
Получение шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$	5
Получение шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$	6
Получение шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$	7
Результаты РФА.....	9
Выводы.....	13
Благодарности.....	14
Список литературы.....	15

Введение

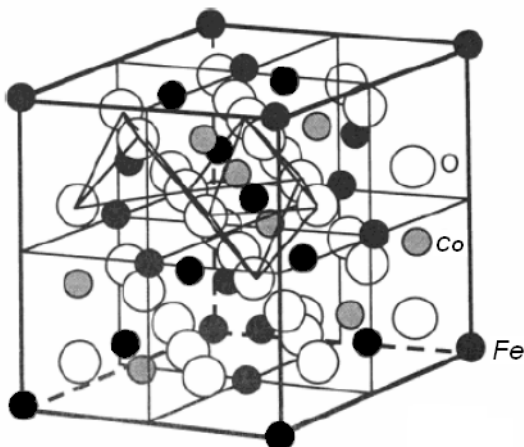
Перед началом работы мы поставили перед собой задачи получить различными способами шпинели состава $Zn_{1-x}Ni_xAlO_4$, $Zn_{1-x}Co_xAlO_4$ и $ZnAl_{2-x}O_4$ и проанализировать их с помощью рентгенофазового анализа.

Структура шпинели

Шпинели – это смешанные оксиды состава AB_2O_4 (A, B – 2+ и 3+ металлы соответственно). Плотность самородной шпинели от 3,57 и до 3,72 г/см³. Название «шпинель» для данного класса соединений произошло от минерала

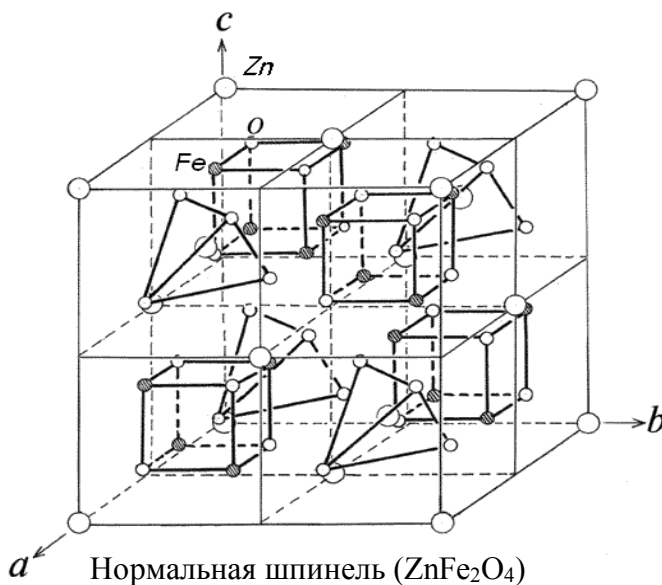
$MgAl_2O_4$ (благородная шпинель). В шпинели трёхзарядные катионы металлов занимают октаэдрические пустоты, двухзарядные – тетраэдрические, окружённые шестью и, соответственно, четырьмя ионами

кислорода. Элементарная ячейка шпинели имеет форму куба, где на каждые 32 атома кис-



Обращенная шпинель ($CoFe_2O_4$)

гоценными или драгоценными камнями в самородном виде (хромзамещённая благородная шпинель – «кубический рубин»). Также шпинели используются как термостойкие краски ($CoAl_2O_4$ – тенерова синь).



лорода приходится 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты, но в пространственной группе шпинели существуют эквивалентные позиции только для 8 атомов с тетраэдрической 16 атомов с октаэдрической координацией. Существует также «обращённая» шпинель, в её структуре восемь тетраэдрических позиций заняты не атомами A, а половиной атомов B; остальная половина атомов B вместе с атомами A статистически размещена по октаэдрическим позициям ($B(AB)O_4$). Многие шпинели являются полудра-

Экспериментальная часть

Экспериментальная часть работы заключалась в получении шпинелей различных составов различными методами. Но в начале было необходимо получить прекурсоры.

Получение прекурсоров

1. Получение хромоаммонийных квасцов

Для приготовления хромоаммонийных квасцов были взяты бихромат аммония, серная кислота, этиловый спирт и дистиллированная вода.

Сначала бихромат аммония растворялся в смеси воды и серной кислоты, находившейся в химическом стакане, который был помещен в кристаллизатор. Затем смесь оттаивалась в стакане и охлаждалась. После этого к ней по каплям



Синтез хромоаммонийных квасцов

прикапывался этиловый спирт. Эта реакция очень экзотермична, поэтому стакан не вынимался из кристаллизатора, и этанол добавлялся очень аккуратно. В ходе реакции образовывался уксусный альдегид, что ощущалось по достаточно резкому запаху. Потом стакан оставляли на неделю в помещении практикума. В течение этого времени выпадали хромоаммонийные квасцы темно-синего цвета, которые потом промывались на водоструйном насосе водой и этанолом и использовались в дальнейшем.

Уравнение реакции:



	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	C_2H_5OH	H_2SO_4	H_2O	$2NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
m, граммы	6,59	3,61	10,05	18,5	25
V, мл		4,5125	5,58	18,5	

Мы рассчитывали получить 25 граммов хромоаммонийных квасцов, однако получили только 7 граммов, что говорит о низком выходе этой реакции. Количество воды считалось из данных по растворимости (35,6 г $(NH_4)_2Cr_2O_7$ на 120 мл воды при 20 °С).

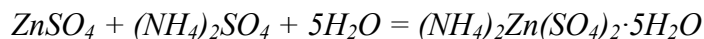
2. Получение цинкаммонийного шенита

В качестве источника сульфата цинка использовались отходы работы аппарата Киппа. Для этого при температуре ~80° готовился насыщенный раствор сульфата цинка. В полученный раствор добавлялось рассчи-



Синтез цинк аммонийного шенита

танное количество сульфата аммония. Далее раствор охлаждался до комнатной температуры и выпавший осадок фильтровался на стеклянном фильтре под вакуумом, сушился и растирался в ступке:



Получение шпинелей состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

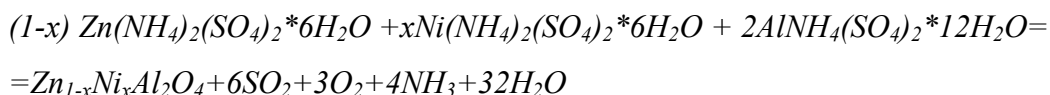
Для получения шпинелей данного состава использовался метод спекания. В качестве прекурсоров использовались цинковый и никелевый шениты, а также алюмоаммонийные квасцы.

Прекурсоры брались в таких соотношениях, чтобы в итоге получилось желаемое количество шпинели. Шениты и квасцы перетирались в ступке на протяжении нескольких минут, чтобы сделать смесь более однородной. После этого смесь в алундовом тигле прокаливалась на газовой горелке. При этом выделялись газы: аммиак, кислород и SO_2 , и смесь преобетала форму “зефирины” голубо-зеленого цвета, которую было необходимо очень осторожно, чтобы не разбить тигель. После того как смесь была прокалена на газовой горелке, она переносилась на воздушную, и прокаливалась до тех пор, пока не переставали выделяться газы. Затем смесь ставилась в печь при температуре 900°C или 1200°C .



Прокаливание смеси на газовой горелке

Уравнение реакции:



Расчеты для получения шпинелей состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$:

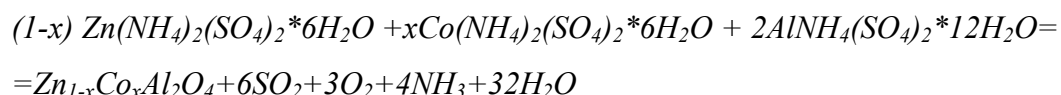
x	0.05	0.1	0.15	0.2
n($\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), моль	0,0010355	0,000986	0,00093	0,00088
n($\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), моль	0,0000545	0,0001096	0,0001647	0,00022
n($\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), моль	0,00218	0.002192	0,00219	0.0022
m($\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), граммы	0,415	0,395	0,37	0,352
m($\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), граммы	0,0216	0,043	0,065	0,086

m(AlNH ₄ (SO ₄) ₂ *12H ₂ O), граммы	0,9875	0,993	0,995	0,9967
n(Zn _{1-x} Ni _x Al ₂ O ₄), моль	0,00109	0,001096	0,001098	0,0011
m(Zn _{1-x} Ni _x Al ₂ O ₄), граммы	0,2	0,2	0,2	0,2
m выхода, граммы	0,15	0,14	0,15	0,16
цвет				

Получение шпинелей состава Zn_{1-x}Co_xAl₂O₄

Метод получения шпинелей этого состава аналогичен методу получения шпинелей состава Zn_{1-x}Ni_xAl₂O₄, однако в качестве прекурсора вместо никельаммонийного шенита использовался кобальтаммонийный. После отжига изначально розоватый цвет смеси стал сине-зеленого оттенка (в зависимости от концентрации).

Уравнение реакции:



Расчеты для получения шпинелей состава Zn_{1-x}Co_xAl₂O₄:

x	0.05	0.1	0.15	0.2
n(Zn(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ *6H ₂ O), моль	0,0010355	0,000986	0,00093	0,00088
n(Co(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ *6H ₂ O), моль	0,0000545	0,0001096	0,0001647	0,00022
n(AlNH ₄ (SO ₄) ₂ *12H ₂ O), моль	0,00218	0,002192	0,00219	0,0022
m(Zn(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ *6H ₂ O), граммы	0,415	0,395	0,37	0,352
m(Co(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ *6H ₂ O), граммы	0,0216	0,043	0,065	0,086
m(AlNH ₄ (SO ₄) ₂ *12H ₂ O), граммы	0,9875	0,993	0,995	0,9967
n(Zn _{1-x} Co _x Al ₂ O ₄), моль	0,00109	0,001096	0,001098	0,0011
m(Zn _{1-x} Co _x Al ₂ O ₄), грам- мы	0,2	0,2	0,2	0,2

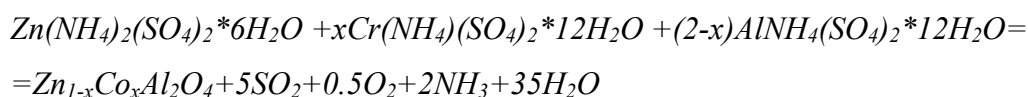
м выхода, граммы	0,15	0,14	0,15	0,16
цвет				

Получение шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$

Шпинели этого состава были получены двумя методами: и гидрокарбонатного со осаждения. Для спекания необходимо в качестве прекурсоров взять цинковый шенит, алюмоаммонийные и хромаммонийные квасцы.

Методом спекания были получены шениты с $x=0,05;0,1;0,15;0,2$. При прокаливании на газовой горелке цвет смеси изменялся. Так, например, в случае $ZnAl_{1,95}Cr_{0,05}O_4$ серый порошок превращается в темно-зеленый, а затем в светло-зеленый.

Уравнение реакции:

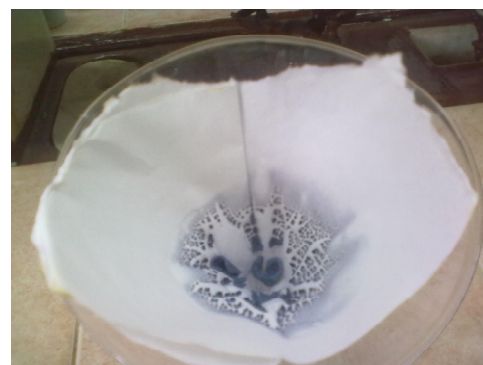


Расчеты для получения шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$:

x	0.05	0.1	0.15	0.2
n($Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), моль	0,00108	0,001078	0,001071	0,00088
n($Cr(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), моль	0,000054	0,0001078	0,000161	0,00022
n($AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), моль	0,002106	0,00198	0,00198	0.0022
m($Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), граммы	0,435	0,432	0,429	0,88
m($Cr(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), граммы	0,0258	0,0515	0,0768	0,086
m($AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), граммы	0,954	0,928	0,898	0,9967
n($ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$), моль	0,00108	0,001078	0,001064	0,001064
m($ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$), граммы	0,2	0,2	0,2	0,2
выхода, граммы	0,14	0,15	0,16	0,16
цвет				

Методом гидрокарбонатного со осаждения были получены шпинели с $x=0,25;0,3;1;1,2$

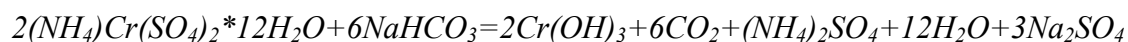
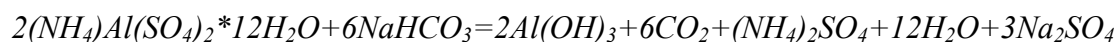
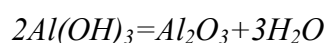
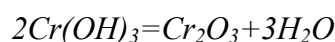
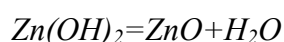
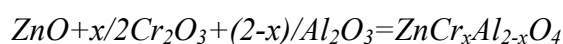
Для получения шпинелей в воде нагревался 1 литр дистиллированной воды до температуры кипения. В это время смесь алюмоаммонийных и хромоаммонийных квасцов, цинкового шенита и гидрокарбоната натрия осторожно перетиралась в ступке, причем гидракорбонат натрия брался с сорокапроцентным избытком, чтобы выпала смесь гидроксидов. После того как вода закипела, стакан ставился на магнитную мешалку, и в неё при постоянном перемешивании добавлялась смесь. После этого смесь находилась на мешалке в течении трех минут. Затем выпадал осадок, измерялось pH, и раствор нагревался. При этом часть гидрокарбоната разлагалась. После этого раствор промывался горячей водой несколько раз до тех пор, пока в нем не будет сульфат- и карбонат-ионов. Для проверки бралась проба раствора, и к ней добавлялся раствор хлорида бария. Если выпадал осадок, то раствор ещё не чист, в противном случае необходима дальнейшая промывка.



Высушенная смесь осадков при гидрокарбонатном осаждении

Когда раствор отмыт, он промывался через бумажный фильтр и ставился в сушильный шкаф примерно на два часа. Затем осадок прокаливался на газовой горелке и ставилась в печь на температуру 900°C .

Уравнение реакций:



Расчеты:

x	0,25	0,3	1	1,2
m($\text{ZnCr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$), граммы	1	1	1	1
m($(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), граммы	4,2	4,04	2,18	1,7
m($(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), граммы	0,632	0,7527	1,95	2,69

m((NH ₄) ₂ ZnSO ₄ *6H ₂ O, граммы	2,199	2,1	1,92	1,88
m(NaHCO ₃), граммы	4,98	4,82	4,52	4,42
Цвет				

Результаты РФА

Полученные образцы были отправлены на рентгенофазовый анализ, результаты которого были обработаны с помощью программ Origin8, WinXpow.

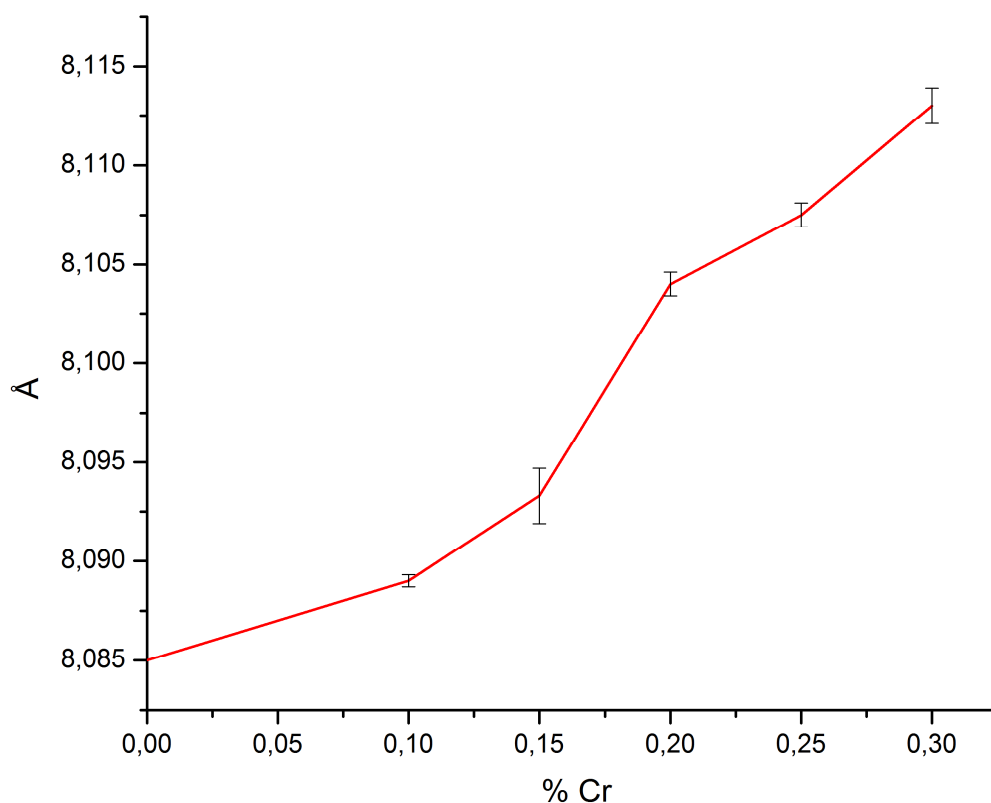
Согласно рентгенофазовому анализу мы доказали состав полученных компонентов, определили их содержание, параметр ячейки.

Рассмотрим группу продуктов, в которых происходит легирование ZnAl₂O₄ катионом Cr³⁺. На всех диаграммах данного продукта были зафиксированы пики шпинели ZnAl₂O₄. При этом с увеличением содержания Cr³⁺ в продукте пики на графике зависимости интенсивности от двойного угла отражения смещаются влево относительно эталонной карточки PDF2. Это связано с тем, что радиус Cr³⁺ больше, чем радиус Al³⁺ и большим значением параметра решетки соответствует меньший угол, радиус Cr³⁺ больше, чем радиус Al³⁺ что соответствует закону Брэгга-Вульфа ($d \sin(2\theta) = k\lambda$). И это свидетельствует о том, что катионы Cr³⁺ действительно замещают катионы Al³⁺.

Были получены следующие данные:

Вещество	Параметр ячейки	Symmetry
ZnCr _{0,1} Al _{1,9} O ₄	8.089(3)	Cubic
ZnCr _{0,15} Al _{1,85} O ₄	8.0933(14)	Cubic
ZnCr _{0,2} Al _{1,8} O ₄	8.1040(6)	Cubic
ZnCr _{0,25} Al _{1,75} O ₄	8.1075(6)	Cubic
ZnCr _{0,3} Al _{1,7} O ₄	8.1130(9)	Cubic
Zn _{0,8} Ni _{0,2} Al ₂ O ₄	8.0891(5)	Cubic
Zn _{0,85} Ni _{0,15} Al ₂ O ₄	8.0792(15)	Cubic
Zn _{0,95} Co _{0,05} Al ₂ O ₄	8.073(3)	Cubic
Zn _{0,9} Co _{0,1} Al ₂ O ₄	8.074(19)	Cubic
Zn _{0,85} Co _{0,15} Al ₂ O ₄	8.075 (3)	Cubic
Zn _{0,8} Co _{0,2} Al ₂ O ₄	8.0774 (18)	Cubic

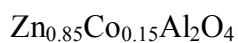
Построим по экспериментальным данным зависимость параметра ячейки от содержание Cr³⁺. Заметим, что функция монотонно возрастает. И с учетом погрешности можно установить линейную зависимость по закону Вегарда $a = Ax + a_0$

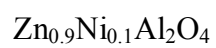
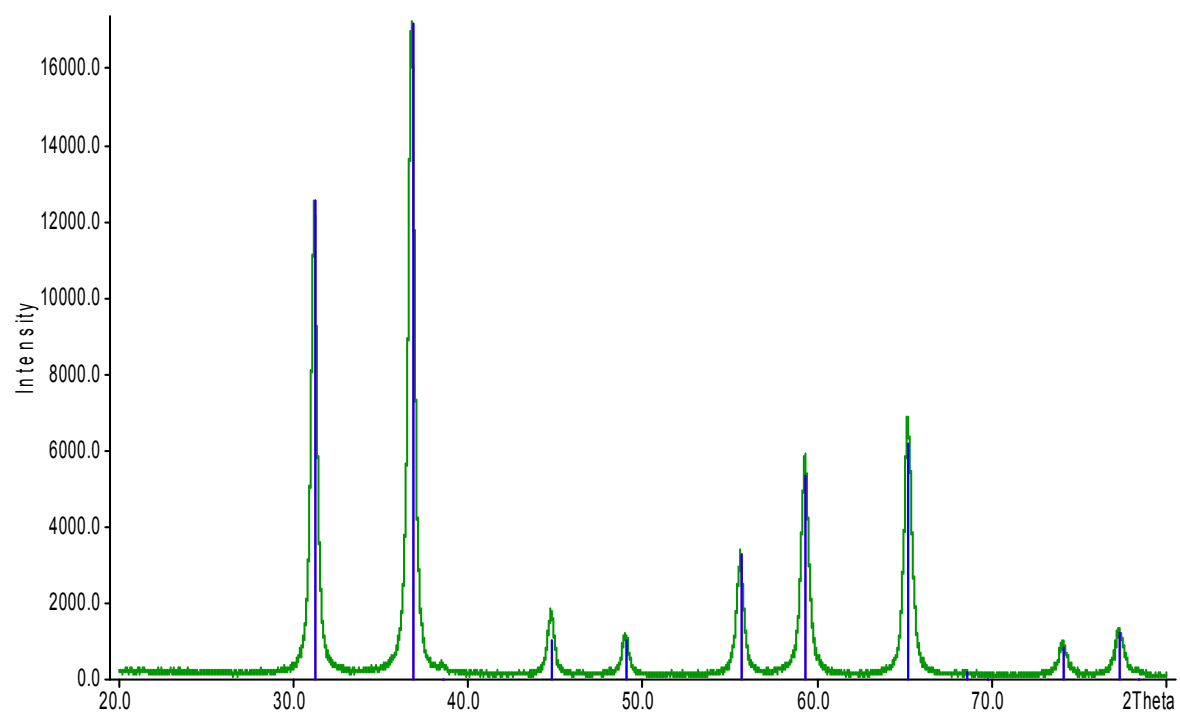
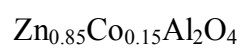
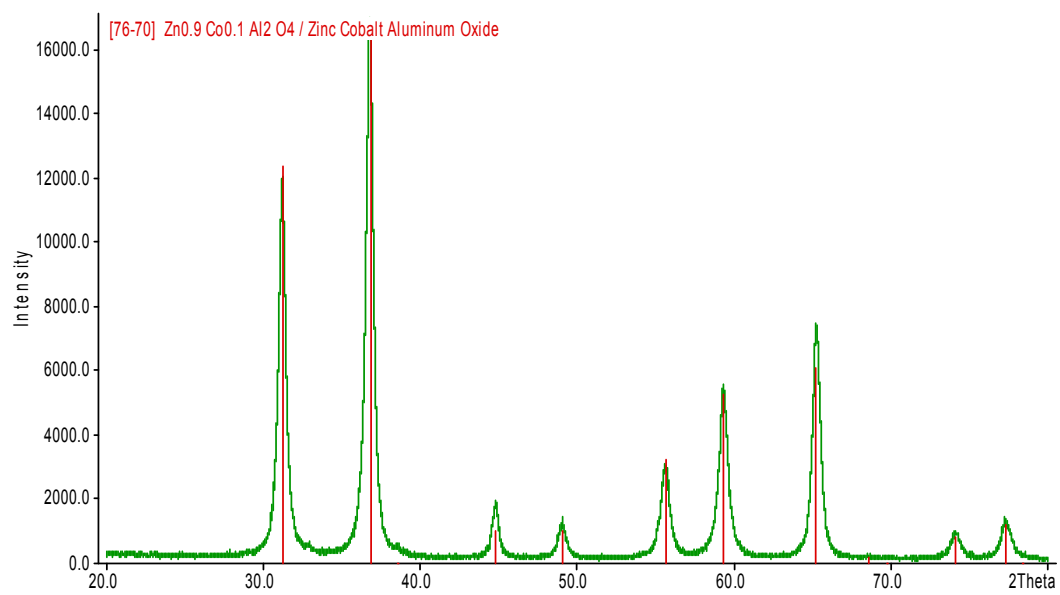


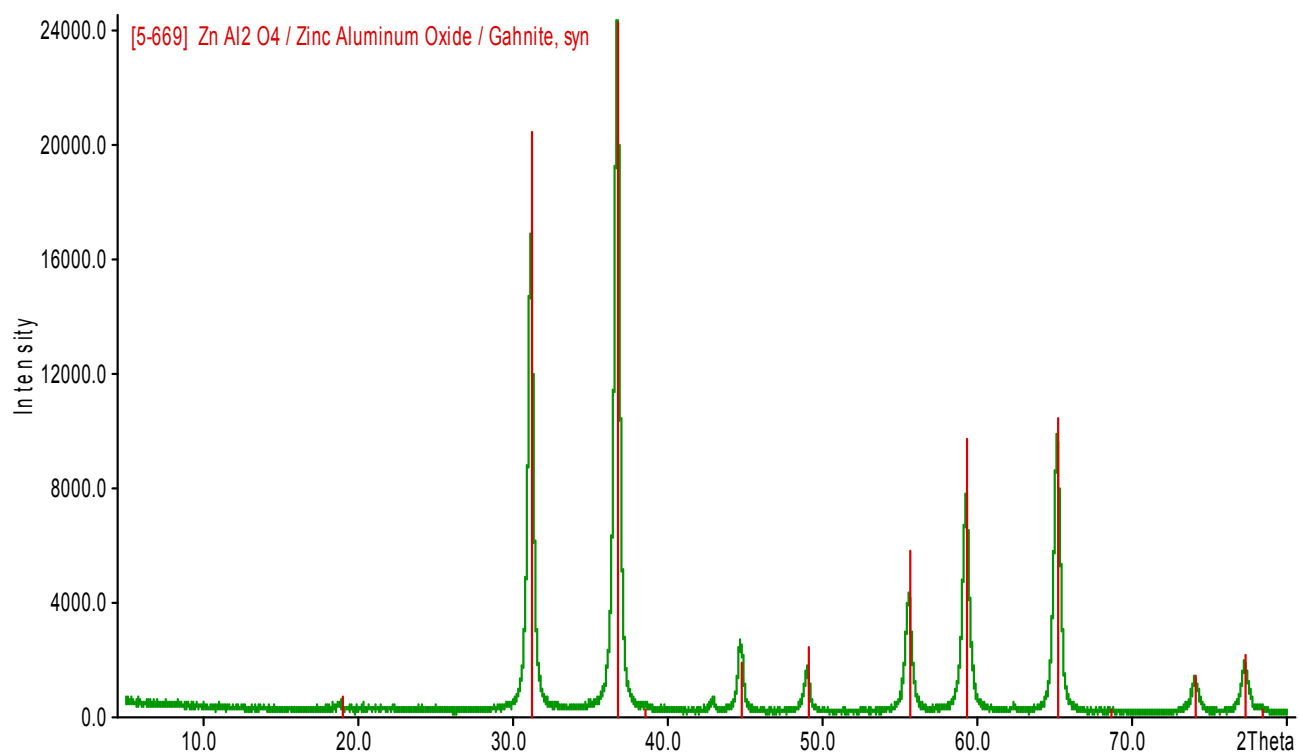
Заметим, что функция монотонно возрастает

Исследуя $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, на всех рентгенограммах данного продукта были зафиксированы пики шпинели $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$, при этом с увеличением содержания Co^{2+} в продукте пики на графике зависимости интенсивности от двойного угла отражения смещаются влево относительно эталонной карточки PDF2. Аналогично с предыдущим это связано с тем, что радиус Co^{2+} больше, чем радиус Zn^{2+} и свидетельствует о том, что катионы Co^{2+} действительно замещают катионы Zn^{2+} , что соответствует закону Брэгга-Вульфа ($d \sin(2\theta) = k\lambda$)

Результаты рентгено-фазового анализа некоторых образцов







Выводы

В результате проделанной работы можно сделать два основных вывода:

1. Методом гидрокарбонатного соосаждения образцы кристаллизуются значительно лучше, цвета образцов получаются более яркими
2. Выявлено монотонное увеличение параметра кристаллической решётки по мере замещения атомов алюминия на хром

В процессе синтеза шпинелей были разбиты два своих аллундовых и тигля и один соседский, что говорит о высоком уровне аккуратности, с которой была выполнена эта работа.

Благодарности

Хотим выразить благодарность нашим преподавателям Жирову А. И., Брылёву О.А., Гаршеву А.В. и Григорьевой А. В. за постоянную поддержку и помощь в работе. Мы очень признательны Давыдовой Г.Н. за помощь при работе в практикуме, Гаршеву А. В. за снятие рентгена, Гольдт А. Е. И Полякову А. Ю за поддержку и полезные наставления при подготовке презентации.

Список литературы

1. «Химия твёрдого тела. Теория и приложения», А. Вест, перевод А.Р. Кауля и И.Б. Куценка, под редакцией Ю.Д. Третьякова. М.: «Мир», 1988.
2. «Синтез шпинели Синтез шпинелей $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Отчёт по десятинедельному практикуму», Бородиров Н. С., Поляков А. Ю. М.: Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006.