

Московский Государственный Университет

Имени М. Ю. Ломоносова

Факультет Наук О Материалах

Отчет По Задачам Десятинедельного Практикума

Выполнили:

Скорупский Г.А.

Попов К.В.

Руководители:

А.И. Жиров

О.А. Брылев

А.В. Григорьева

А.В. Гаршев

0. Цели и задачи работы
1. Литературный Обзор
2. Экспериментальная Часть
3. Анализ Результатов
 - 3.1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$
 - 3.2 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2+y}$
 - 3.3 Риннманова зелень
 - 3.4 $\text{ZnCr}_{2x}\text{Al}_{2(1-x)}\text{O}_4$
4. Выводы
5. Благодарности
6. Пожелания
7. Используемая Литература

0. Введение. Цели и задачи работы.

Синтез шпинелей различного состава, исследование структуры и свойств образцов.

Для выполнения этой задачи необходимо:

1. Познакомившись с сортами природных шпинели, изучить их химический состав и кристаллическую структуру.
2. Изучить зависимость цвета от процентного содержания в шпинели кобальта и хрома.
3. Выбрать наиболее подходящий метод для синтеза соединений.
4. Изучить полученные соединения при помощи РФА.
5. Определить границы твердых растворов.
6. Приобрести необходимые навыки для работы в лаборатории.

1. Литературный обзор

Шпинелями (от нем. *Spinell* - колючка, или от древнегр. *σπίν(ν)ος* - зяблик) называется группа веществ, образующих кристаллы кубической сингонии с пространственной группой $Fd\bar{3}m$, описываемых формулой $A^{2+}B_2^{3+}C_4^{2-}$, где А и В - катионы металлов, а С - анион элементов подгруппы халькогенов. Элементарная ячейка состоит из 8 формульных единиц, при этом в ячейке 32 аниона C^{2-} . Таким образом в ячейке 32 октаэдрических позиции и 64 тетраэдрических. По расположению катионов в октаэдрических и тетраэдрических позициях разделяют два вида структуры шпинелей - прямую и обращенную шпинель. В прямой шпинели катионы A^{2+} занимают тетраэдрические позиции, а катионы B^{3+} занимают октаэдрические позиции. В обращенной шпинели октаэдрические позиции занимает половина B^{3+} и все A^{2+} , а тетраэдрические позиции занимает другая половина B^{3+} . Для шпинелей, в которых А и В - не переходные металлы, характерна структура прямой шпинели, так как при таком расположении достигается наибольшая энергия решетки при сравнимых значениях ионных радиусов соответствующих катионов. Для переходных металлов же возможны оба

случая. Для определения структуры шпинели в таком случае применяется теория поля лигандов.

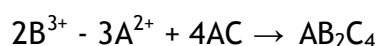
Человек использовал шпинели в ювелирном деле с давних времен. Об этом нам говорят находки в Индии, Шри-Ланке и других странах. Чаще всего в украшениях используется благородная шпинель $MgAl_2O_4$, при этом, так как благородная шпинель внешне неразличима и добывается вместе с рубином, эти два самоцвета часто путали между собой. Так, Рубин Черного Принца, один из древнейших Драгоценностей Короны, на самом деле является благородной шпинелью. Имея вес в 170 карат, Рубин Черного принца является также одним из самых больших представителей благородной шпинели. Этот самоцвет был подарен ‘Черному Принцу’ Эдварду Вудстоку в 1367. С тех пор эта шпинель является одним из символов власти Британии. На данный момент она является частью Короны Британской Империи. Самой большой благородной шпинелью является Самарийская шпинель, весящая 500 карат. Другие представители группы шпинелей также использовались в ювелирном деле, но в гораздо меньших количествах.

В настоящее время шпинели имеют и другие применения. Так, с конца 1990-х годов в качестве катодов для литий-ионных аккумуляторов используется $LiMn_2O_4$, имеющий структуру прямой шпинели, где Mn^{3+} занимает октаэдрические позиции, а Li^{1+} занимает тетраэдрические позиции, несмотря на степень окисления +1. При высоком содержании лития в материале достигается достаточно высокие значения эдс элемента, а также низкие значения потери емкости элемента при многократном циклировании. Кроме того, шпинель $Li_4Ti_5O_{12}$ рассматривается в качестве возможного анодного материала для высокомоощных элементов.

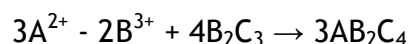
До середины XVIII века нет описанных успешных попыток синтеза шпинелей. Это обусловлено сравнительно высокой сложностью получения данных веществ. Для получения шпинелей можно использовать оксиды соответствующих металлов. При этом реакция практически неосуществима при нормальных

температурах и затруднена даже при высоких. Затруднение происходит из-за образования слоя получаемой шпинели на месте соприкосновения двух халькогенидов, что мешает дальнейшему образованию шпинели, так как ионам металлов необходимо продиффундировать через слой шпинели. Высокие температуры необходимы для проведения реакции, чтобы разрушить кристаллические решетки исходных веществ. При этом двухвалентному металлу также приходится поменять координационное число с 6 до 4, что также затрудняет процесс. Проведенные исследования образования шпинели NiAl_2O_4 подтвердили, что лимитирующей стадией данного процесса является диффузия катионов через шпинельную фазу. При этом можно заметить, что со стороны халькогенида 3х-валентного металла фаза шпинели растет в 3 раза быстрее. Это можно объяснить необходимостью поддержания электронейтральности процесса. Можно записать уравнения для двух границ:

Для границы $\text{AC}/\text{AB}_2\text{C}_4$:



Для границы $\text{B}_2\text{C}_3/\text{AB}_2\text{C}_4$:



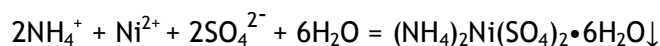
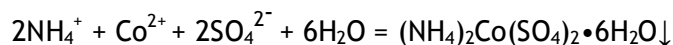
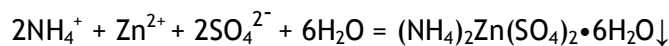
Таким образом легко заметить, что граница $\text{AC}/\text{AB}_2\text{C}_4$ должна сдвигаться в три раза быстрее.

Из механизма протекания данного процесса следует, что для ускорения протекания одного можно использовать:

- Мелкозернистые порошки халькогенидов
- Термически неустойчивые к разложению соли металлов, такие как оксалаты, сульфаты и карбонаты, для получения тонко-дисперсных порошков халькогенидов
- Использование высоких температур, взятых соответственно для каждой шпинели из данных растворимости халькогенидов.

2. Экспериментальная часть

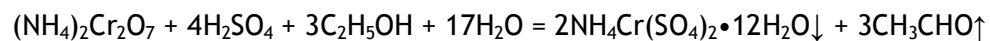
- Получение аммонийных шенитов



Были слиты горячие максимально насыщенные эквимольные р-ры сульфата цинка и сульфата аммония. При активации (потирании палочкой по стенкам стакана изнутри) и охлаждении выпадали белые кристаллы гексагидрата сульфата цинка-аммония (цинкаммонийного шенита). На водоструйном насосе полученный осадок был отфильтрован и промыт небольшим кол-вом воды.

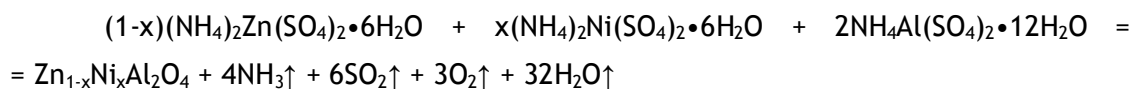
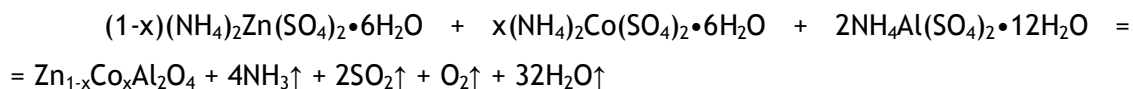
Аналогичным способом были получены кристаллы аммонийных шенитов кобальта (розовые) и никеля (аквамариновые).

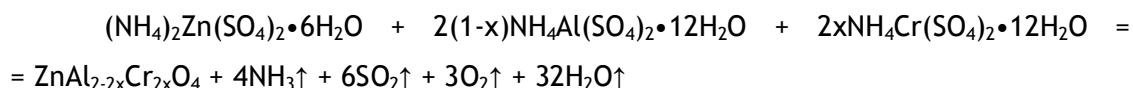
- Получение хромоаммонийных квасцов.



В дистиллированной воде было растворено необходимое кол-во дихромата аммония. Прилита концентрированная серная кислота в 10% избытке по сравнению со стехиометрическими коэффициентами. По каплям прилит этанол (также в 10% избытке). Реакция проходит бурно и с нагреванием. Ощущается характерный запах ацетальдегида. Раствор приобретает болотную окраску. Через неделю выпали фиолетовые кристаллы, затем отфильтрованные и промытые водой и этанолом.

- Получение шпинелей сульфатным методом.





Сухие порошки цинкоаммонийного шенита, алюмоаммонийных квасцов и кобальтоаммонийного шенита/никелеаммонийного шенита/хромоаммонийных квасцов взяты в необходимой пропорции. Смешаны и измельчены в ступке. Получившаяся смесь прокалена в фарфоровом тигле под тягой на газовой горелке до окончания выделения газа. Прокаленный продукт изъят и перетёрт. Смесь прокаливается в алундовом тигле под тягой на воздуходувной горелке до окончания выделения газа. Равновесие достигается путем обжига в печи при 900/1200 °С.

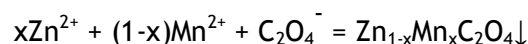
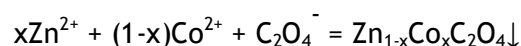
Цветовые переходы при прокаливании:

кобальт: розовый - фиолетовый - голубой (зеленый). Конечный продукт синего цвета.

никель: аквамариновый - зеленый - желтый - серый. Конечный продукт сине-зеленого цвета.

хром: фиолетовый - светло-зеленый - зеленый(розовый). Конечный продукт малой концентрации хрома имеет красно-розовый цвет.

- Получение оксалатов.



Были получены оксалат цинка, двойные оксалаты цинка-кобальта разных составов и двойные оксалаты цинка-марганца разных составов по одинаковой методике. Приготавливаются горячий раствор оксалата аммония и горячий концентрированный раствор цинкового шенита и сульфата металла в необходимом соотношении. К раствору оксалата приливается раствор сульфатов. При активации и охлаждении выпадают кристаллы оксалата металла(-ов). После охлаждения раствор отфильтрован, кристаллы промыты водой и этанолом.

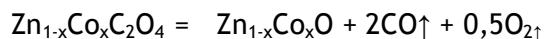
- Получение ринмановой зелени методом механической гомогенизации.



В соответствующем соотношении перемешаны и измельчены оксалат кобальта и оксалат цинка. Полученная смесь прокалена на газовой горелке при периодическом перемешивании до окончания выделения газа.

Цветовые переходы при прокаливании: розовый - сиреневый - синий - зеленый.

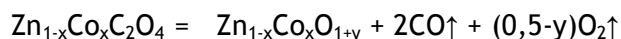
- Получение ринмановой зелени методом химической гомогенизации.



Приготовлен двойной оксалат кобальта-цинка необходимого состава. Полученный порошок прокален на газовой горелке при периодическом перемешивании до окончания выделения газа.

Цветовые переходы при прокаливании: розовый - сиреневый - синий - зеленый.

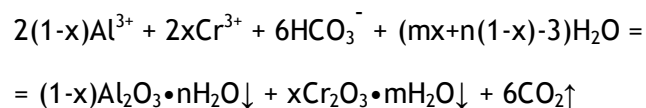
- Получение соединений состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{1+y}$



Получен двойной оксалат цинка-марганца необходимого состава. Порошок прокален на газовой горелке при периодическом перемешивании до окончания выделения газа. Смесь обожжена при 1200 °С.

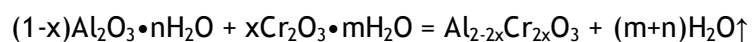
Цветовые переходы при прокаливании: белый-жёлтый-коричневый-черный. Конечный продукт малой концентрации марганца имеет рыжий цвет, большой - черный.

- Соосаждение гидрокарбонатным методом



Смесь хромоаммонийных квасцов, алюмоаммонийных квасцов и 10% избытка гидрокарбоната натрия растерта в ступке. Приготовлена горячая вода. При активном перемешивании на магнитной мешалке порошок всыпан в воду небольшими порциями. Выпадает рыхлый осадок голубого цвета. После этого раствор многократно декантирован с максимальным сохранением осадка и доливанием горячей воды. Когда при сливании раствора нитрата бария и декантируемого маточника перестал образовываться осадок, раствор с осадком гидратированных оксидов был отфильтрован на бумажном фильтре. Фильтр сохнет, затем с него изымается осадок.

- Получение соединений состава $Al_{2-2x}Cr_{2x}O_3$



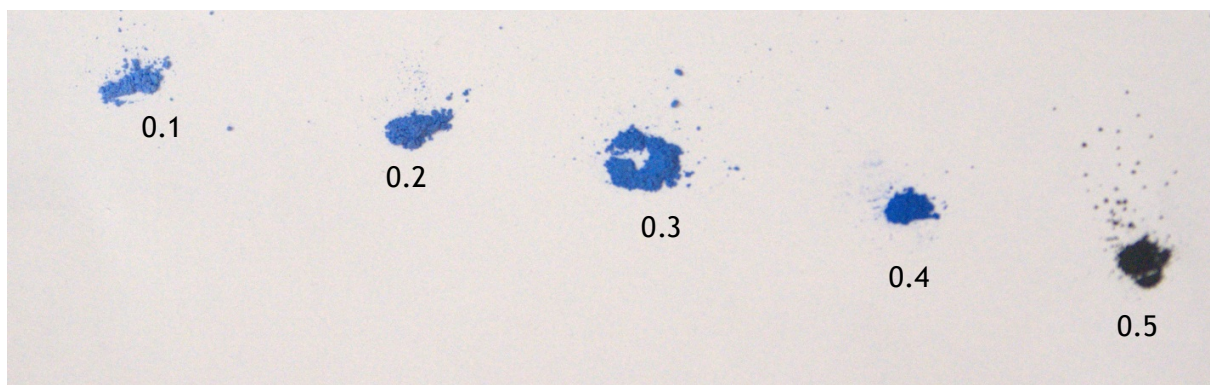
Осадок смеси гидратированных оксидов измельчается и прокаливается в фарфоровом тигле до окончания выделения газа. Полученный порошок обжигается в алундовом тигле при 1200 °С.

Цветовые переходы при прокаливании на газовой горелке: синий - темно-синий(почти черный). После обжига в печи продукт имеет красно-фиолетовый цвет.

3. Анализ результатов

3.1. $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

Образцы с содержанием кобальта 0,1 - 0,4 окрашены в синий цвет, насыщенность которого увеличивается с увеличением x .

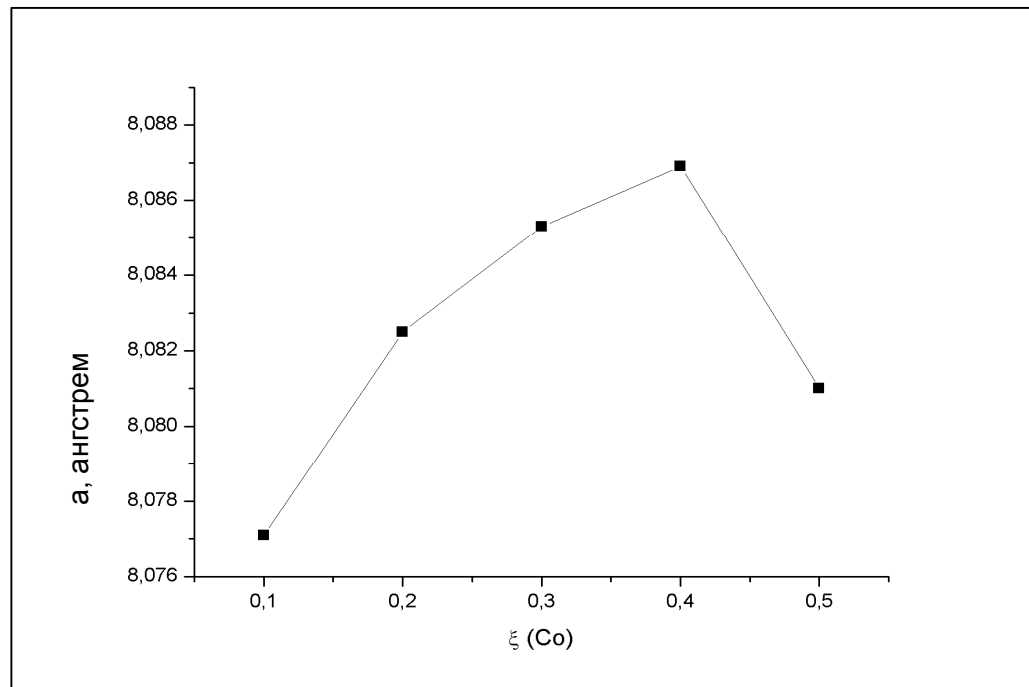


На фотографии приведены образцы после обжига в высокотемпературной печи при 1200°C . Равновесие в системе достигается при 900°C только частично. На рентгенограмме не обнаруживаются посторонние вещества, но цвет образцов гораздо менее насыщен, чем цвет оных на фотографии выше.

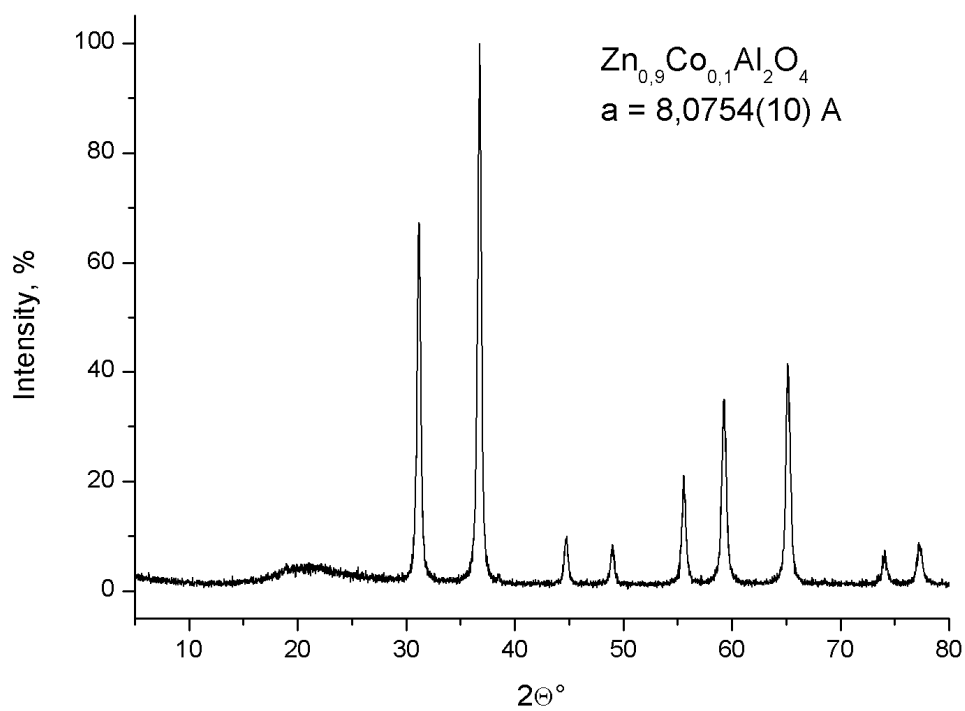
Средний рассчитанный размер области когерентного рассеяния после обжига при 900°C - 20 нм, после обжига при 1200°C - 27 нм. Это свидетельствует о том, что при высокой температуре быстрее достигается термодинамическое равновесие, в частности - происходит более полная кристаллизация вещества. Подобный же вывод можно делать из тенденции к понижению ширины пиков при повышении температуры обжига.

При $x=0.5$ образуется более, чем одна фаза. Это можно оценить по цвету образца. Тем не менее, примеси и посторонние фазы не могут быть обнаружены на дифрактограммах, из чего можно сделать вывод о малом содержании посторонних фаз (<15%).

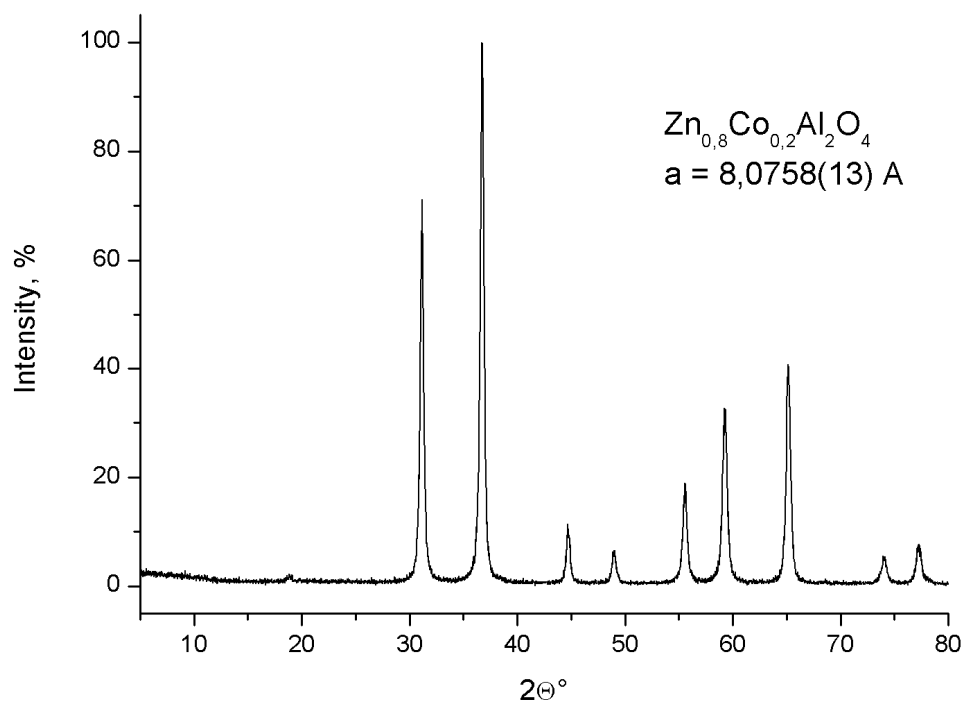
Зависимость параметра решетки от содержания допанта нелинейна. График ее (после 1200°С) довольно близок к прямой при x от 0.1 до 0.4 включительно. Значение при $x = 0.5$ не соответствует закону Вегарда для образования твёрдых растворов, то есть твёрдый раствор с $x = 0.5$ не образуется.



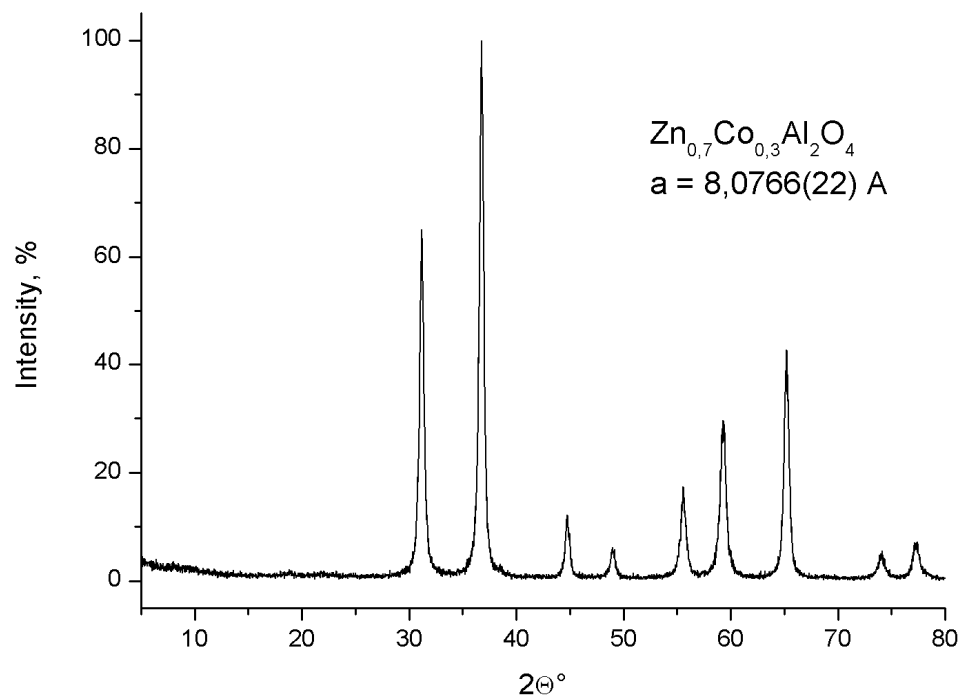
Нижe приведены дифрактограммы полученных соединений после отжига при 1200°C



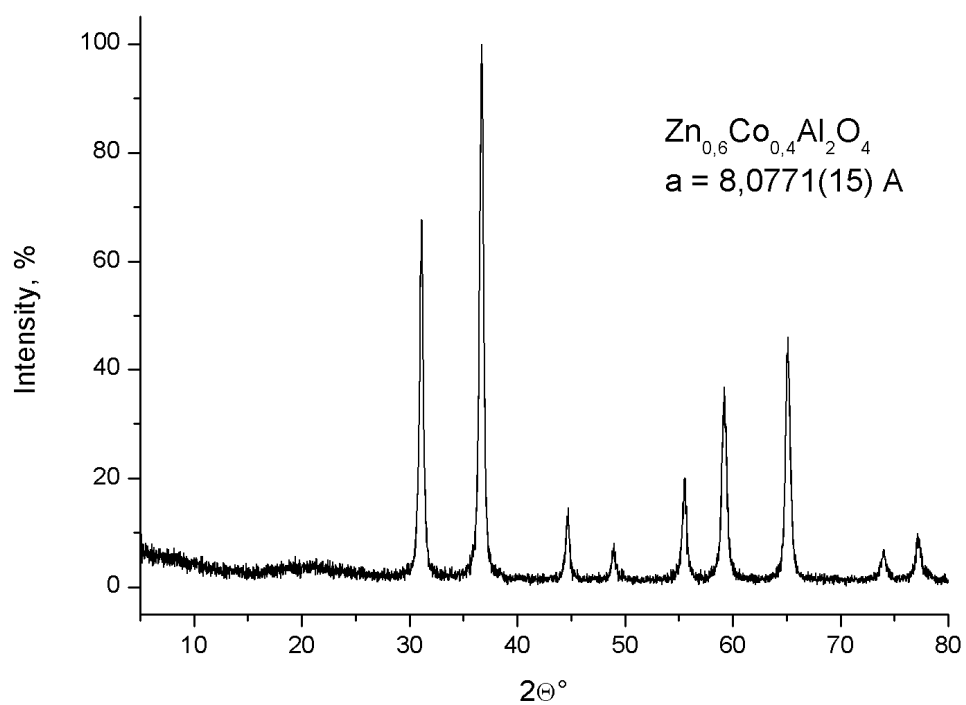
все пики соответствуют пикам ZnAl_2O_4



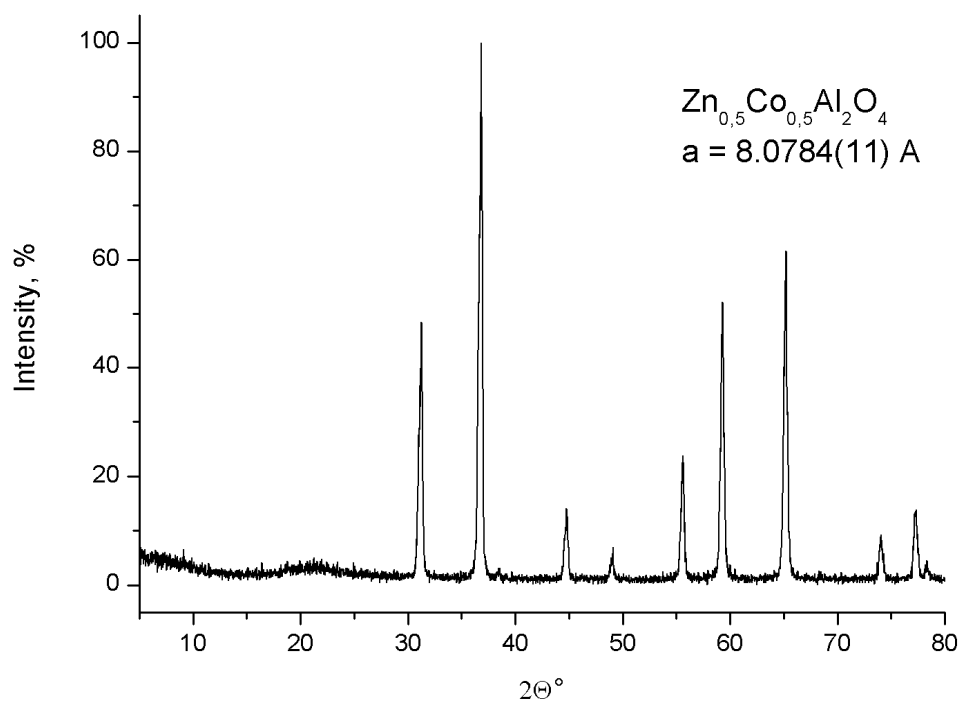
все пики соответствуют пикам ZnAl_2O_4



все пики соответствуют пикам ZnAl_2O_4



все пики соответствуют пикам ZnAl_2O_4



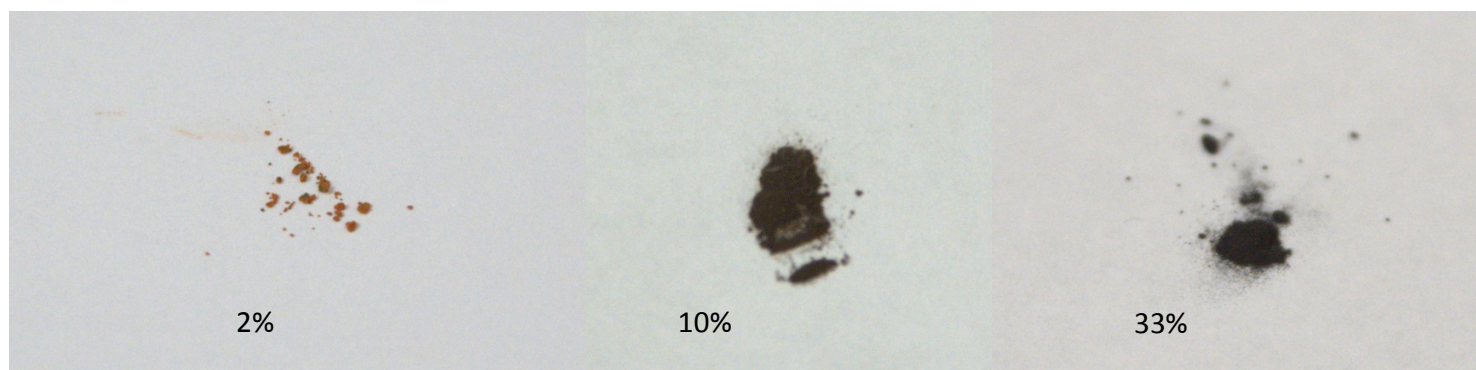
все пики соответствуют пикам ZnAl_2O_4

3.2. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2+y}$

Данная система интересна тем, что при прокаливании степень окисления марганца может меняться в зависимости от условий. Прекурсоры получены оксалатным соосаждением

Получено три образца с $x=0.02; 0.1; 0.33$.

С полученных порошков были сняты дифрактограммы для определения фазового состава.



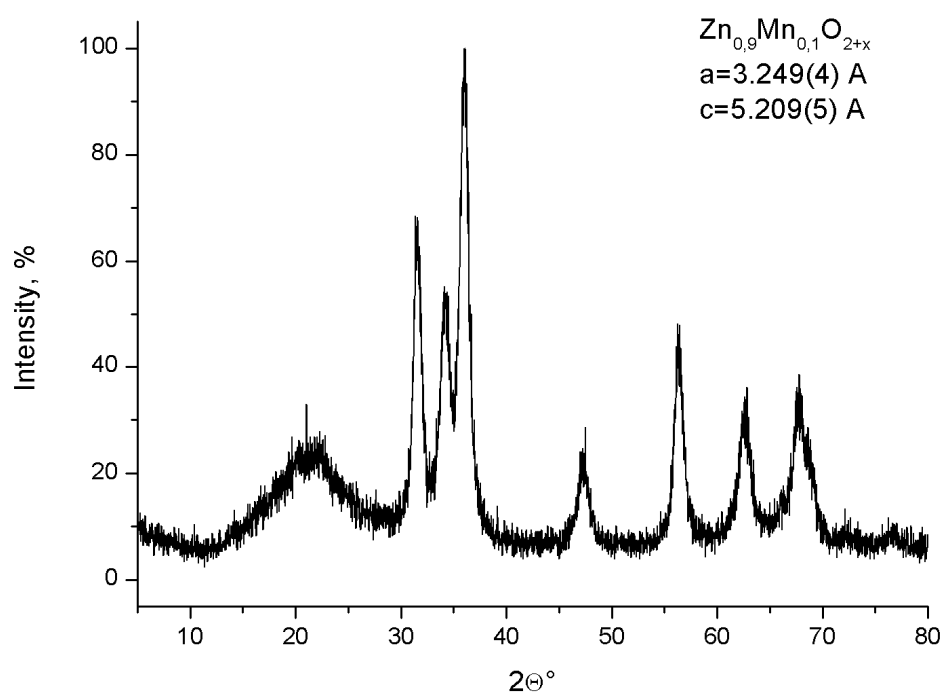
Образец с содержанием 0,02 в достаточной мере гомогенен - на рентгенограмме не обнаружены посторонние пики. Все пики соответствуют пикам одной из модификаций ZnO с небольшим сдвигом влево. Вероятно, MnO растворился в ZnO . Превышение содержания кислорода у крайне мало. Средний рассчитанный размер ОКР около 28 нм, что говорит о довольно хорошей кристалличности продукта.

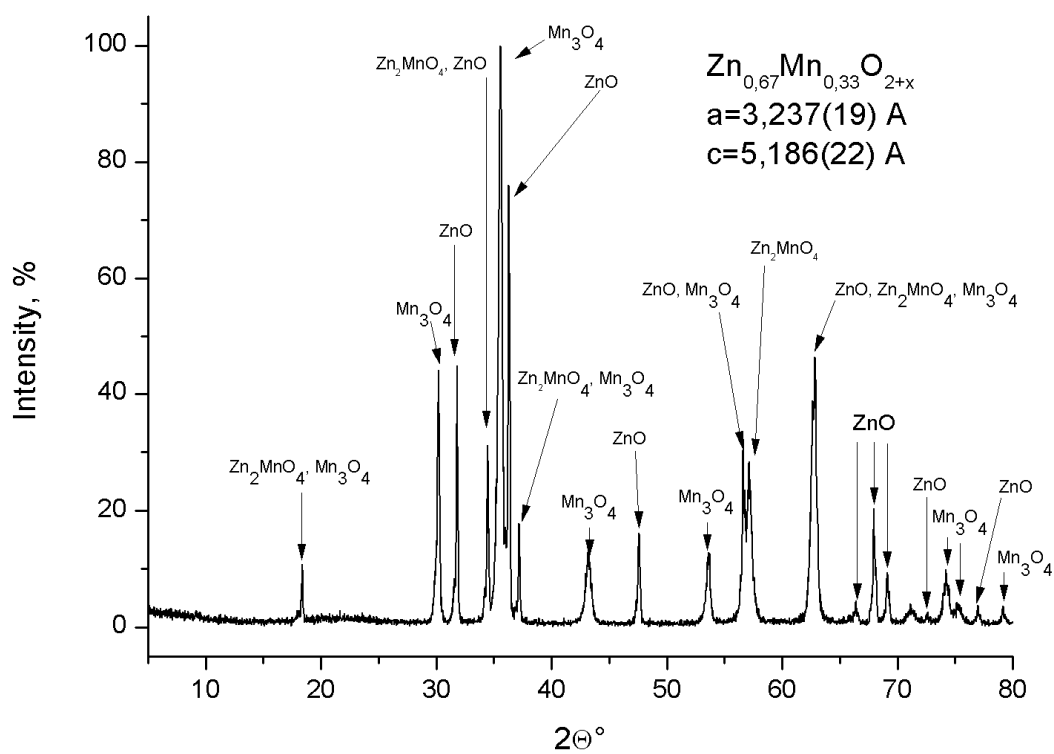
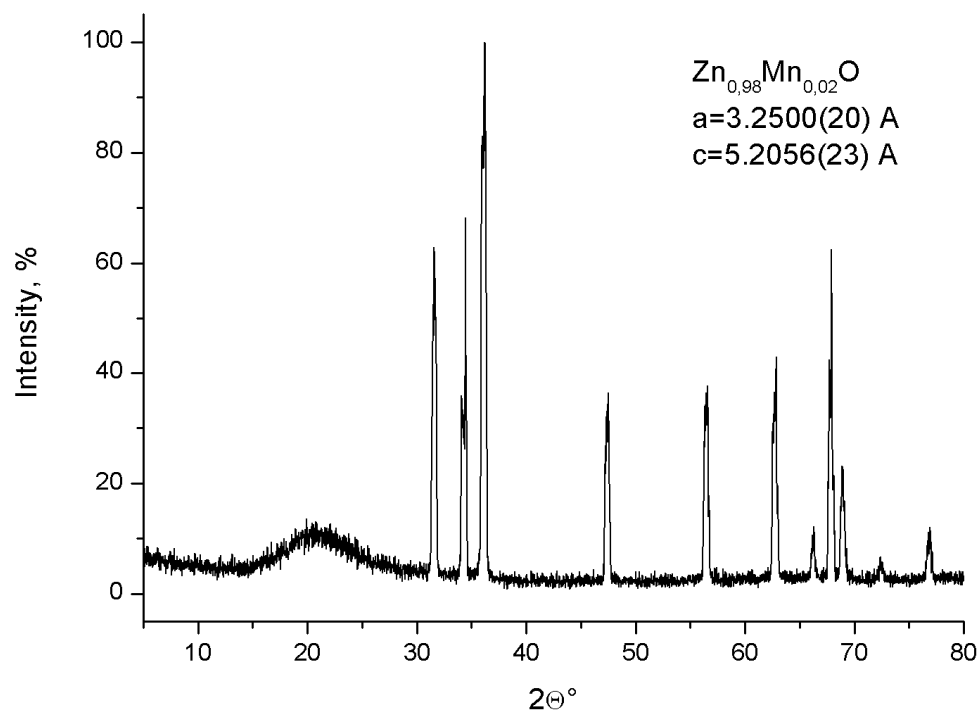
Дифрактограмма образца с содержанием марганца 0,1 показывает гораздо более широкие пики и более высокий уровень шума. Возможная причина этого - наличие примесей (пирролюзит, рамсделлит, бискиит, другие оксиды). Также можно это объяснить плохой кристаллизацией продукта - средний рассчитанный размер ОКР около 8 нм.

Образец с содержанием марганца 0,33 содержит множество примесей.
Число u довольно велико.

Закон Вегарда неприменим к полученным образцам, так как в двух случаях из трёх не было образовано твёрдого раствора с хорошей кристалличностью.

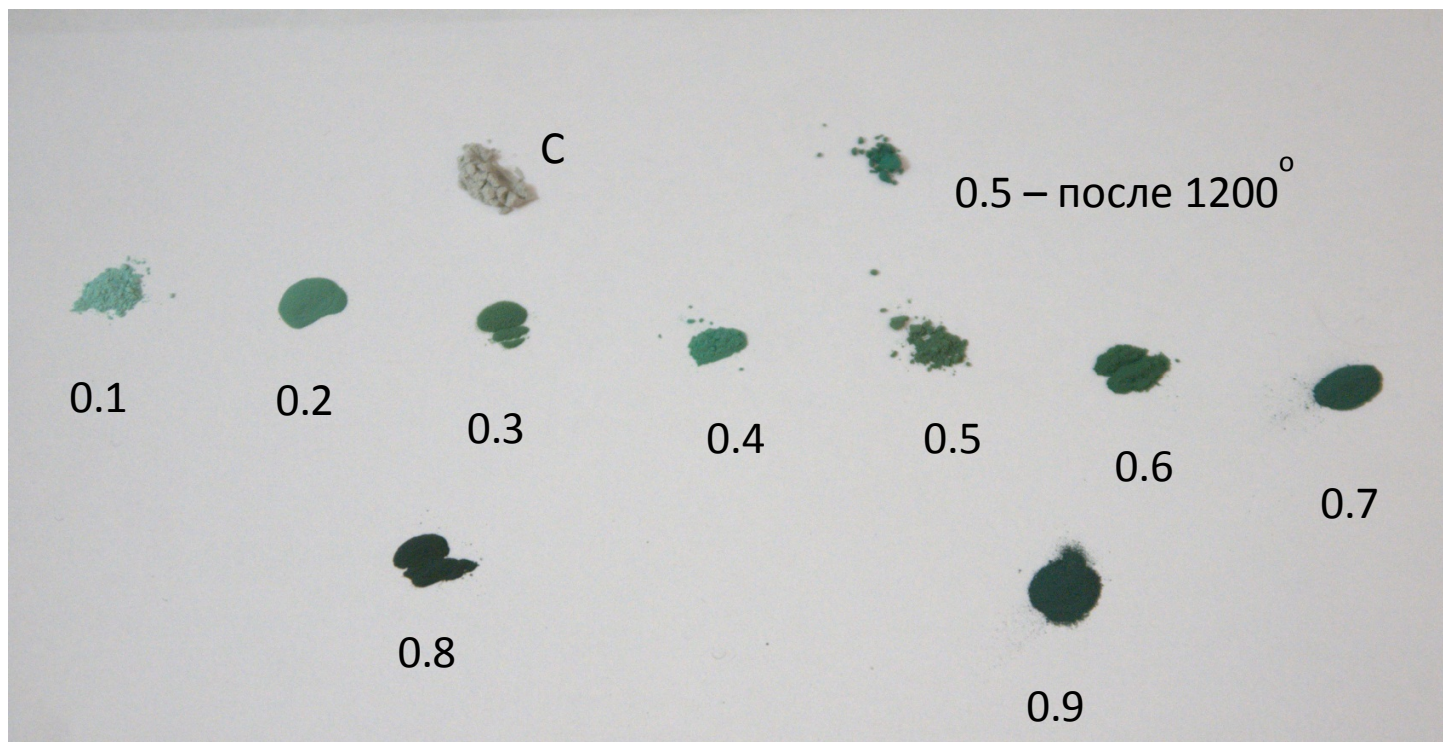
Ниже приведены рентгенограммы полученных образцов.





3.3. Риннманова зелень

Результатом проделанной работы является подборка из 12 образцов с различным содержанием кобальта, методом смешивания и температурой термической обработки. 11 из 12 образцов представлены ниже на фотографии:

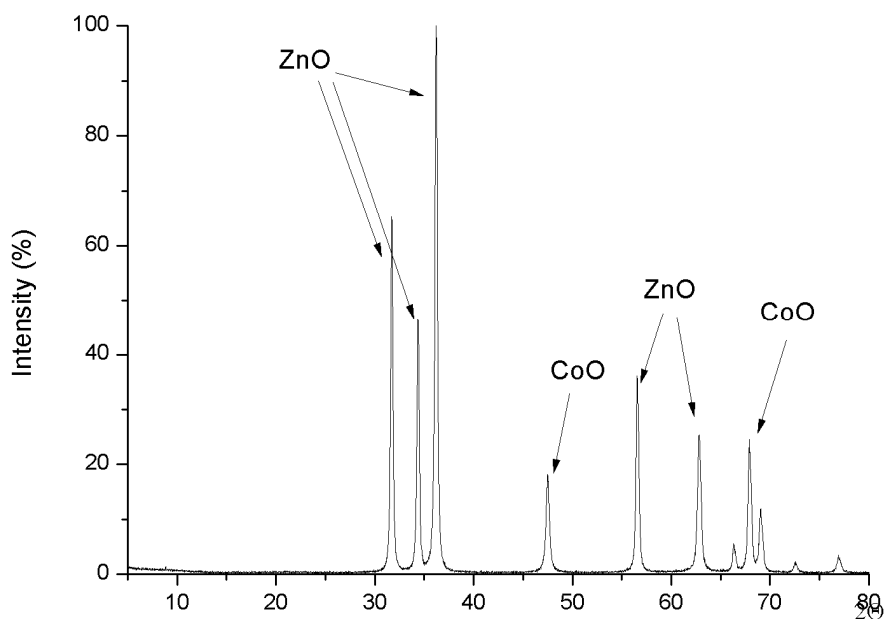


Под каждым образцом подписан его номер либо символ С. Образцы нумеровались согласно с мольной долей кобальта к цинку, где номер 0.1 обозначает формулу соединения $\text{Co}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}\text{O}_2$. Все пронумерованные образцы были получены методом оксалатного соосаждения с последующим прокаливанием на газовой горелке (если не указан другой метод термической обработки). Символом С обозначен образец, отвечающий формуле $\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}_2$ и методу приготовления механическое смешивание оксалатов кобальта и цинка в необходимых количествах с последующим прокаливанием смеси на газовой горелке. По различиям в окраске образцов, обозначенных символом С и номером 0.5, можно заметить значительное преимущество метода приготовления смеси

оксалатным соосаждением над методом механического смешивания оксалатов, а именно лучшую гомогенизацию смеси в первом случае, что повлекло за собой большее количество продукта на единичное количество исходных веществ у образца 0.5 по сравнению с образцом С. Из этого исследовательская группа сделала вывод о том, что метод механического смешивания оксалатов уступает методу оксалатного соосаждения по эффективности гомогенизации.

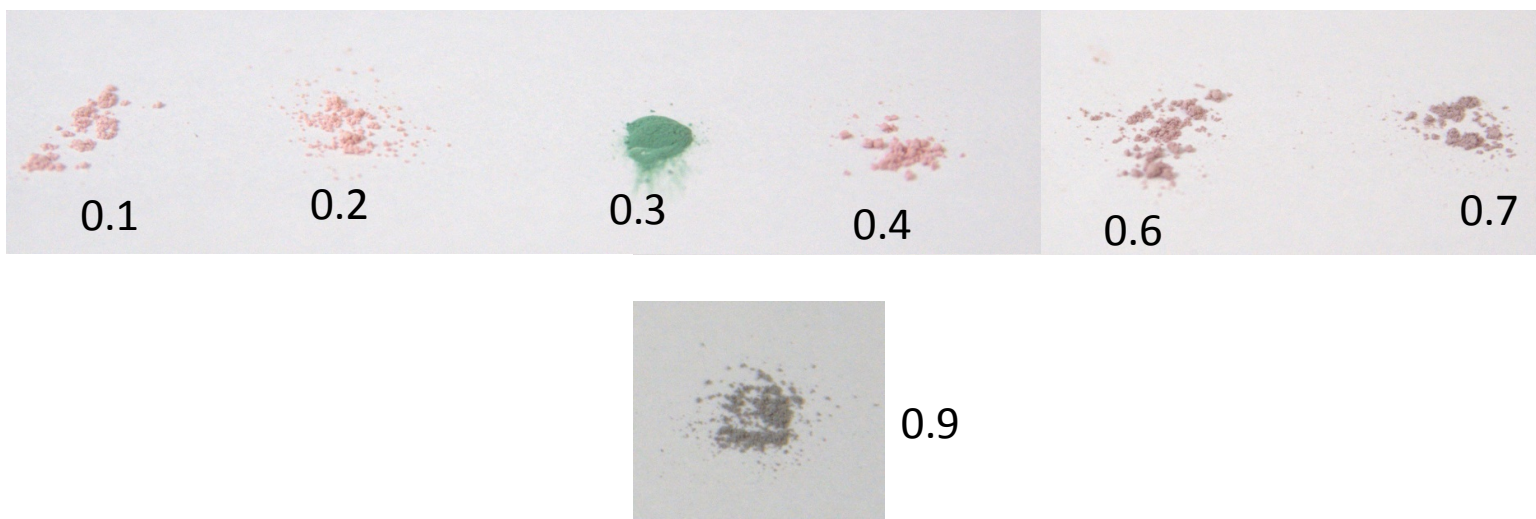
Значительного изменения окраски образца 0.5 после термической обработки в высокотемпературной печи при 1200°C не было обнаружено. Из этого исследовательская группа сделала вывод о том, что для достижения равновесия в реакции получения образцов серии ГКЧП необходима термическая обработка при температурах около 400°C на протяжении 10-15 минут.

В заключении обсуждения результатов работы по получению образцов серии ГКЧП считаю необходимым поместить рентгенограмму образца 0.5 с подписанными пиками:



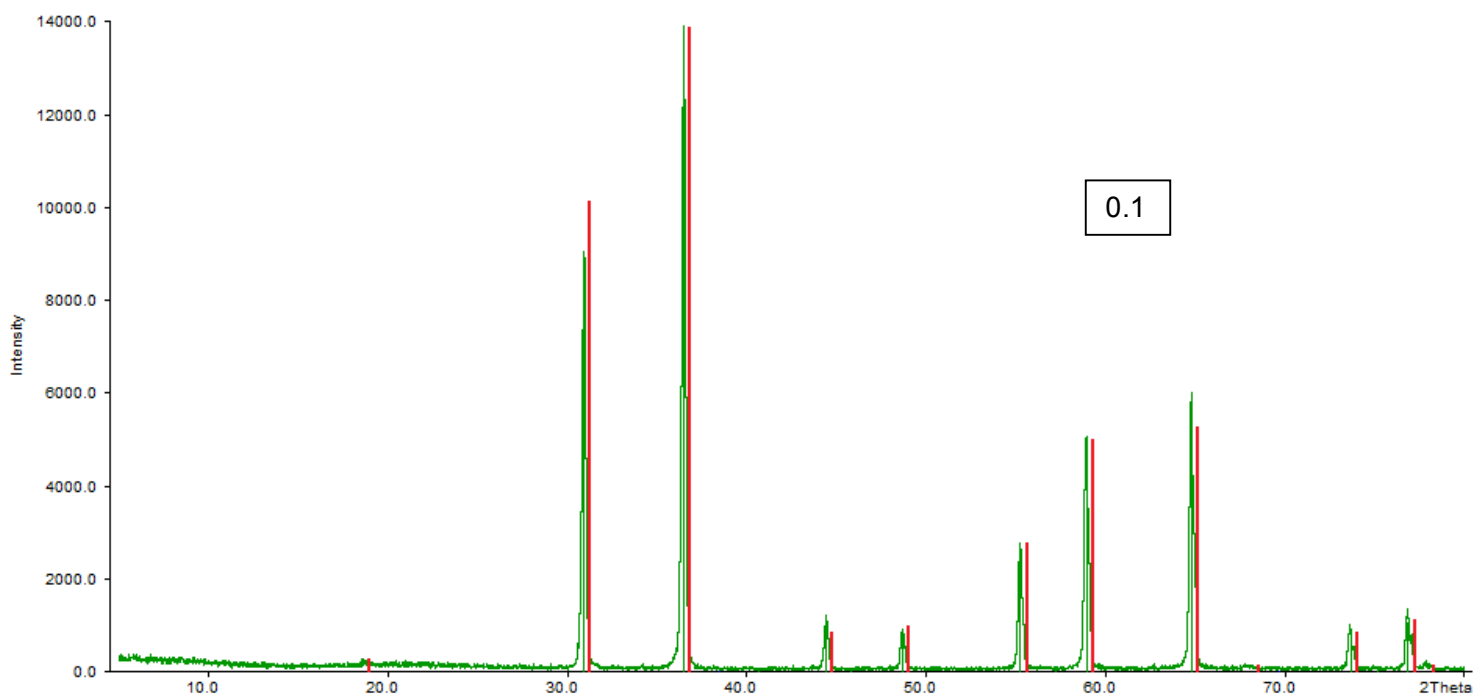
Некоторые пики, отвечающие соединениям CoO , ZnO и Co_3O_4 , совпадают. Это связано с близкими значениями ионных радиусов катионов цинка и кобальта (II).

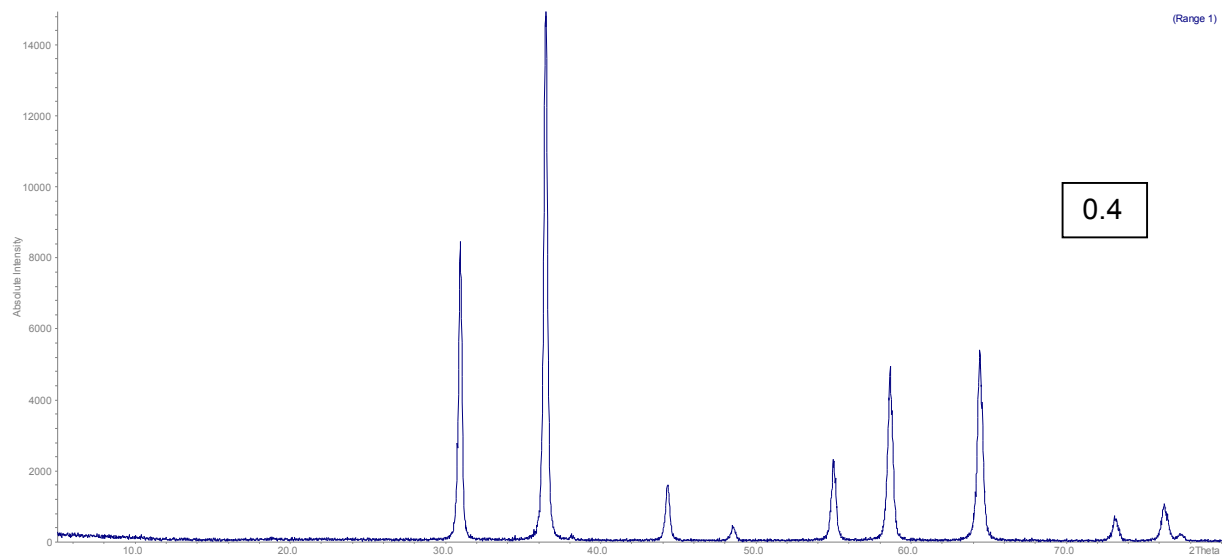
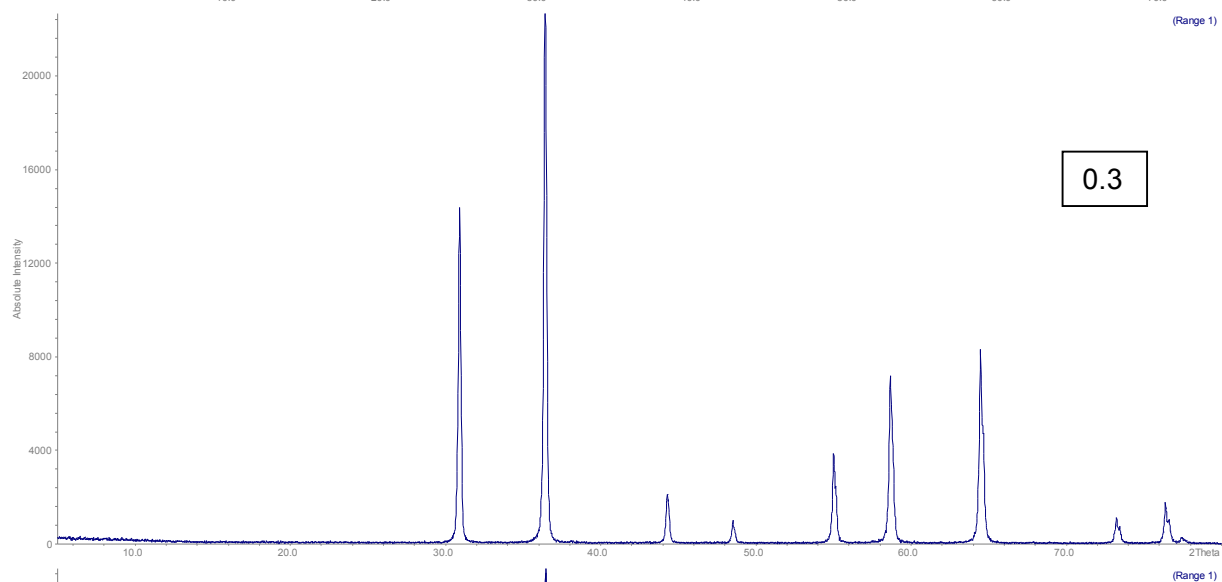
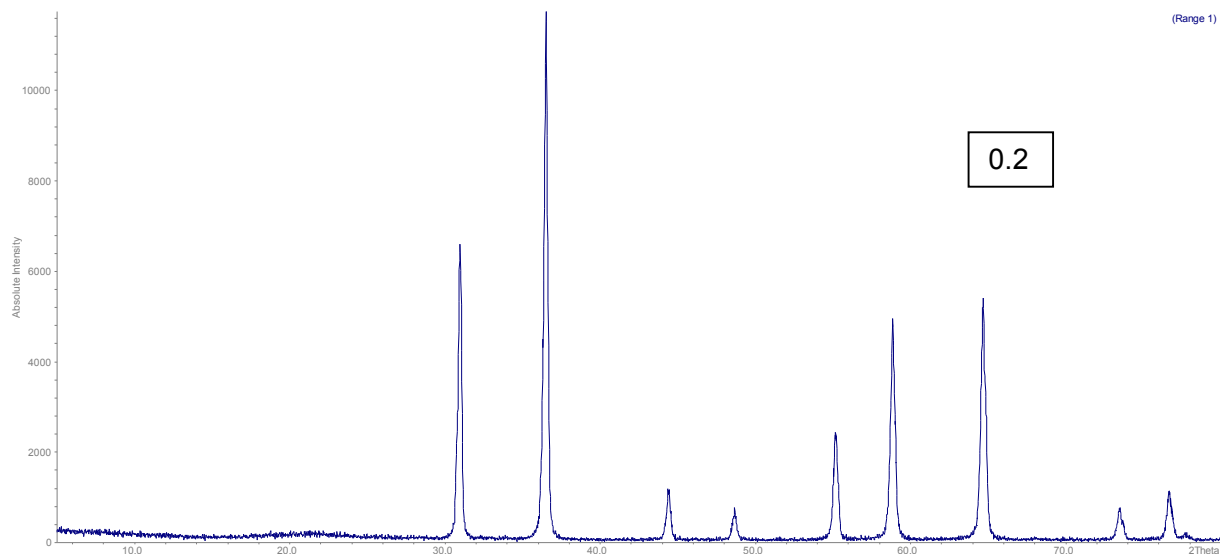
3.4. Образцы с общей формулой $\text{ZnCr}_{2x}\text{Al}_{2(1-x)}\text{O}_4$

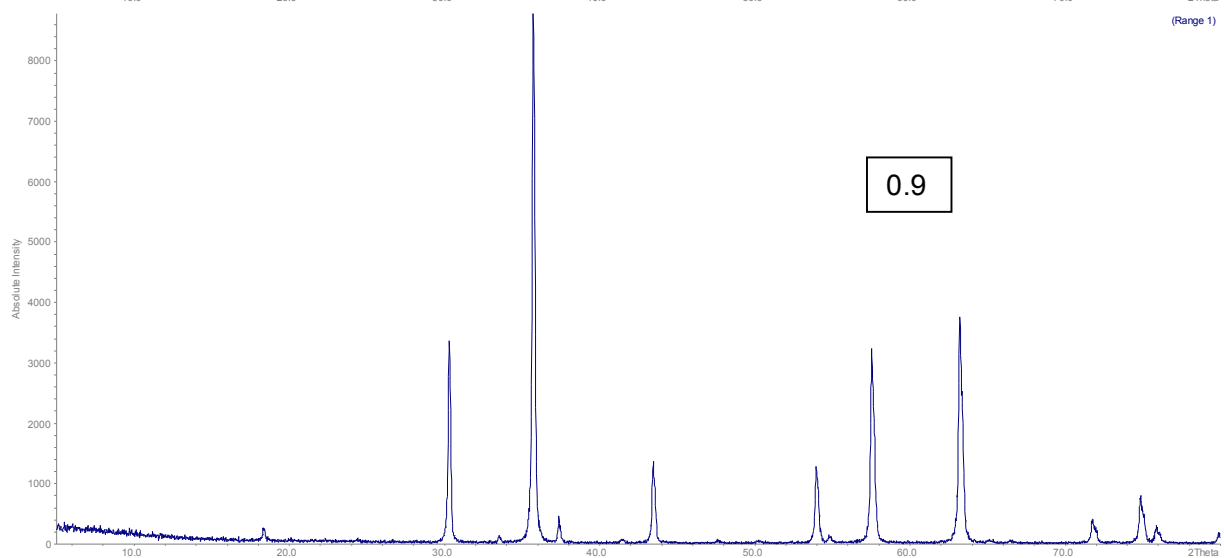
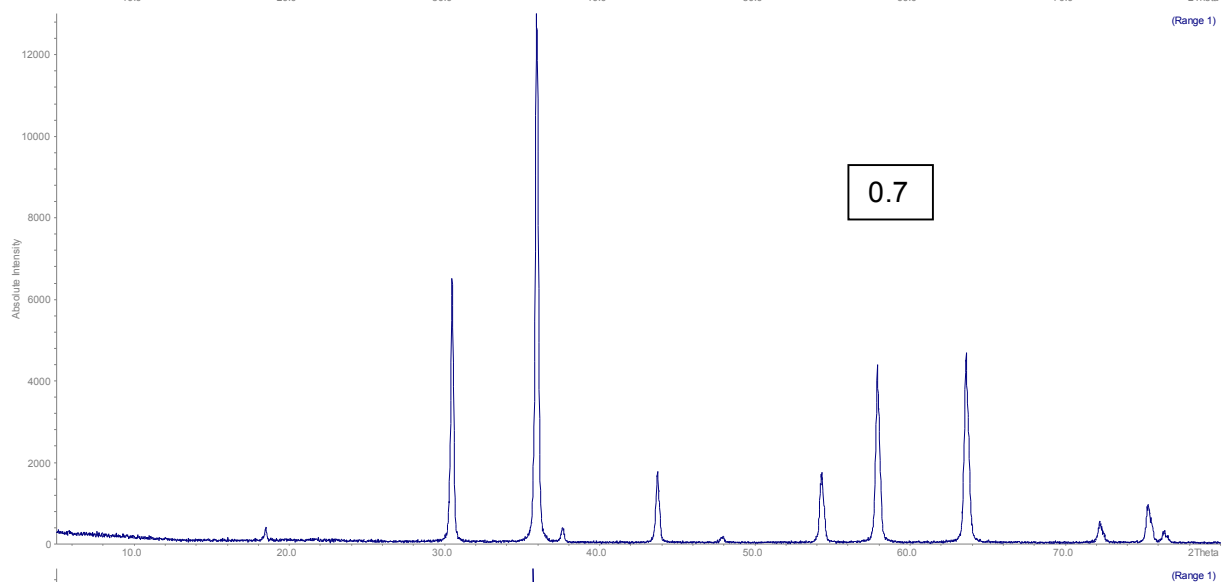
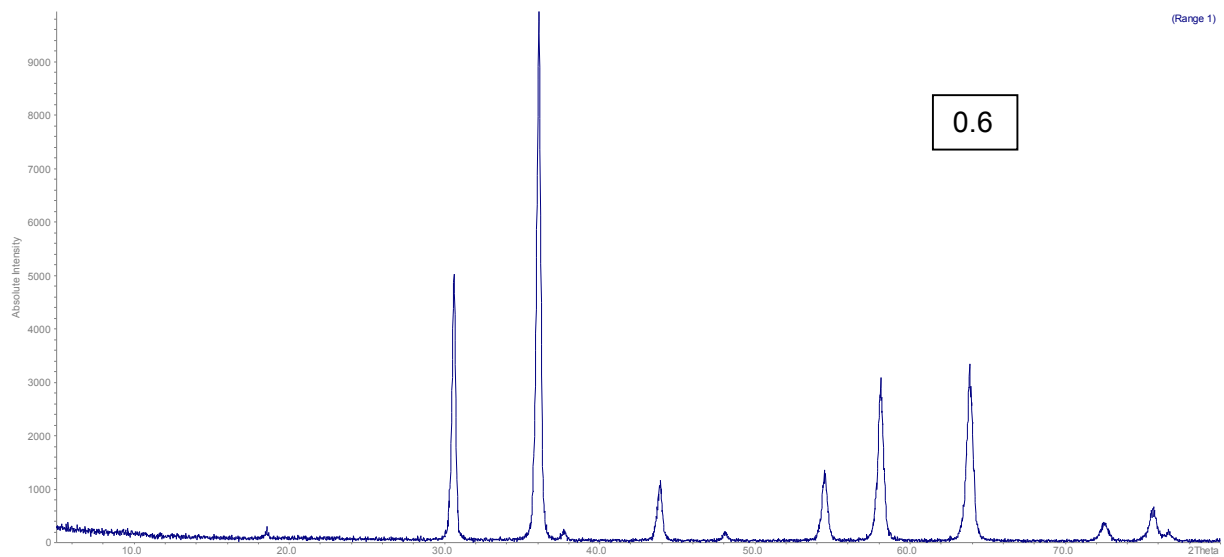


За исключением образца с $x = 0.3$, все полученные образцы окрашены в розовый цвет, причем с увеличением x цвет образца становится более темным. Это обуславливается более полным замещением катионов алюминия катионами хрома.

Ниже приведены рентгенограммы полученных образцов:





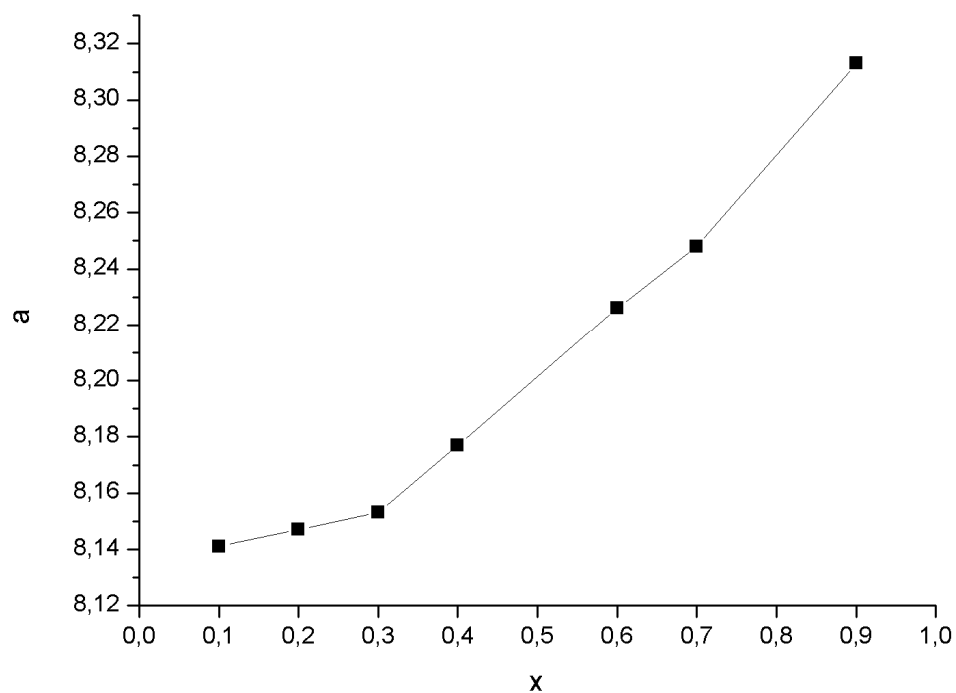


Все рентгенограммы имеют почти одинаковые пики, все пики соответствуют шпинели ZnAl_2O_4 , при этом все они немного сдвинуты. Это объясняется условием Брэгга-Вульфа.

Следует отметить, что образец 0.3, отличающийся от всех остальных своей зеленой окраской, невозможно отличить от других на рентгенограмме. Из этого мы сделали вывод, что в ходе получения образца была допущена ошибка, теперь уже не устранимая нами.

Ниже приведу значения параметров решетки для вышеуказанных образцов:

0.1	8.141
0.2	8.147
0.3	8.153
0.4	8.177
0.6	8.226
0.7	8.248
0.9	8.313



Как видно из построенного графика, закон Вегарда не выполняется, что подтверждает факт совершения ошибки в приготовлении образца 0.3, который является единственным образцом, мешающим линеаризации данных.

4. Выводы

Твёрдые оксиды могут образовывать твердые растворы.

Скорость твердофазной реакции значительно увеличивается при химической гомогенизации компонентов.

Применение закона Вегарда для твердых растворов даёт верные результаты.

Равновесие быстрее достигается при более высоких температурах.

Шпинель - это ещё и человек.

5. Благодарности

Авторы выражают благодарность преподавателям: Брылеву О.А., Гаршеву А.В., Жирову А.И., Григорьевой А.В. за неустанную моральную поддержку и помощь в разрешении большинства проблем, Чижову А.С. за огромную помощь в обработке данных РФА.

6. Пожелания

Всем проходящим 10-недельный практикум, рекомендую:

1. Побольше исследовать систему цинк-марганец-кислород
2. Начинать работать с самого первого занятия
3. Отдавать все образцы на РФА, как только они получены, и обрабатывать данные, как только они получены
4. Сдавать отчет как можно раньше
5. Посмотреть фильм Иосифа Шпинеля «Арсенал», 1921 год.

7. Используемая Литература

1. А.Вест Химия Твердого тела
2. Отчеты предыдущих лет о результатах десятинедельного практикума
3. А.И. Жиров Лекционные Материалы по Неорганической Химии для студентов ФНМ