

Московский Государственный Университет имени
М.В. Ломоносова.

Факультет Наук о Материалах.



Отчет по десятидневному практикуму.

Синтез и исследование литий-марганцевой
шпинели $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ и твердых растворов
хрома $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$, кобальта $\text{Co}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$, марганца
 $\text{Mn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ в оксиде алюминия.

Выполнили

Студенты первого курса ФНМ

Луковкина А. Р.

Гавриков А. В.

Руководители

Жиров А. И.

Григорьева А. В.

Брылёв О. А.

Гаршев А. В.

Москва, 2012 год.

Отчет по десятинедельному практикуму

1. Цели работы.

На десятинедельном практикуме мы поставили перед собой следующие цели:

- Синтезировать литий-марганцевые шпинели с различным содержанием лития ($\text{Li}_{1\pm x}\text{Mn}_{2\pm x}\text{O}_4$)
- Синтезировать твердые растворы кобальта, марганца и хрома в оксиде алюминия ($\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_{1,5}$; $\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_{1,5}$; $\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_{1,5}$) с различным содержанием замещающего металла.
- Определить границы твердых растворов кобальта, марганца и хрома в оксиде алюминия.
- Сделать рентгенофазовый анализ и рассчитать параметры элементарных ячеек полученных соединений.
- Проанализировать зависимость параметра ячейки от количества замещающего вещества (или количества лития).
- Определить примесные фазы в полученных соединениях.
- Проанализировать зависимость цвета образцов от их состава.

2. Литературный обзор.

1) Литий-марганцевая шпинель.

ШПИНЕЛИ - минералы класса сложных оксидов общей формулы AB_2O_4 , где А - Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ; В - Al^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} . Это система твердых растворов с широким изоморфизмом катионов А и В. Кристалл шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены анионы, образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. Катионы расположены в междоузлиях, заполняя их частично. Элементарная ячейка шпинели – куб с удвоенным ребром: она состоит из 8 катионов А, 16 катионов В и 32 анионов, т.е. на элементарную ячейку приходится восемь формульных единиц. Каждый анион окружен одним А и тремя В - катионами. В структуре шпинели имеются две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая, или А-подрешетка, и октаэдрическая, или В-подрешетка. Координационное число аниона в решетке шпинели равно 12, координационное число катиона в тетраэдрическом положении 4, в октаэдрическом положении 6. Катионное распределение по подрешеткам А и В определяется типом химических связей, которые возникают между атомами катионов и атомами кислорода, т.е. природой катиона. По характеру распределения катионов в тетраэдрических позициях выделяют шпинели:

- 1) нормальные: 8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров - катионами B^{3+}
- 2) обращенные: 8 тетраэдров занято B^{3+} , 16 октаэдров - 8A^{2+} и 8B^{3+} , причем катионы A^{2+} и B^{3+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно. Цвет шпинелей определяется степенью окисления основных катионов и наличием примесей.

Литий-марганцевая шпинель (LiMn_2O_4) — перспективный материал для создания высокоэнергоемких химических источников тока. Ее свойства, как твердого электролита с проводимостью по катионам лития, в большой мере зависят от совершенства ее структуры.

2) Твердые растворы в оксиде алюминия.

Свойства оксида алюминия.

Оксид алюминия (старое название – «глинозём») имеет несколько кристаллических модификаций, которые обозначаются буквами греческого алфавита. Наиболее важной является α - Al_2O_3 – корунд.

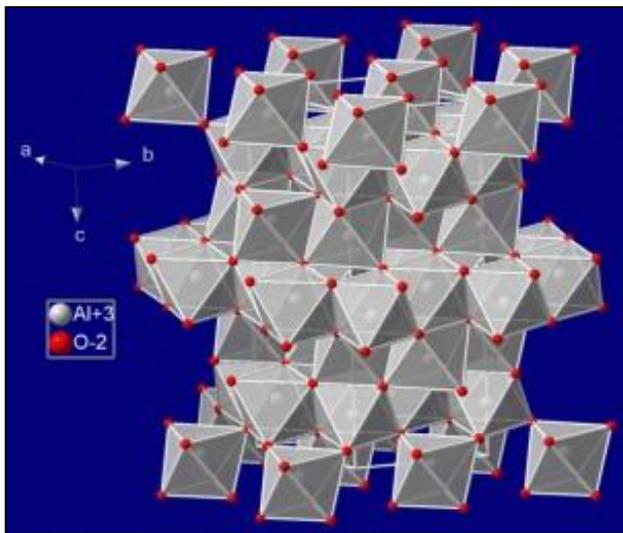


Рис. 1. Структура корунда.

Структуру корунда можно рассматривать как гексагональную плотнейшую упаковку ионов O^{2-} , в которой $2/3$ октаэдрических пустот заняты ионами Al^{3+} . Октаэдрические фрагменты $[\text{AlO}_6]$ в корунде соединены друг с другом по вершинам, ребрам и граням. Однако окружение иона O^{2-} в корунде четырьмя ионами Al^{3+} близко к неискажённому тетраэдрическому. Из-за наличия общих граней у спаренных октаэдров $[\text{AlO}_6]$ имеется 2 типа расстояний Al-O (1,86 и 1,97 Å).

Получают корунд термическим разложением гидроксида алюминия или квасцов $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при 1000 – 1200 °С.

Замещение Al на Cr.

Впервые кристаллический корунд, легированный добавкой Cr_2O_3 и окрашенный в рубиново-красный цвет получили Фреми и Фойл в 1877 году. Это была первая успешная попытка синтеза искусственного рубина.

В 1902 году Вернейл – ассистент Фреми разработал методику для получения монокристаллических рубинов в промышленных масштабах. Из-за своей простоты этот метод стал широко распространен и получил название «Метод Вернейла».

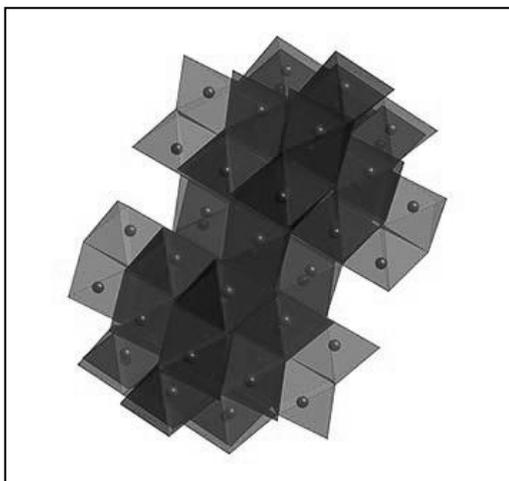


Рис. 2. Ионы Al^{3+} и Cr^{3+} статистически заполняют октаэдры, образованные ионами O^{2-} .

Рубин – кристаллический минерал, имеющий окраску от бледно-розовой до ярко-красной. Структура рубина – кристаллическая решетка Al_2O_3 с внедренными в нее трехзарядными ионами хрома. Содержание хрома обычно колеблется в пределах от 0,05 до 0,5%. Цвет кристалла определяется содержанием хрома – чем больше хрома, тем более красный оттенок имеет рубин.

Оксиды α - Al_2O_3 и α - Cr_2O_3 кристаллизуются в структуре корунда (пространственная группа $R\bar{3}c$, гексагональная сингония), в которой атомы кислорода образуют почти не искаженную гексагональную плотнейшую упаковку.

Вследствие существования общих граней у пар октаэдров MO_6 , наблюдается два набора расстояний M-O: для оксида алюминия 1,89 и 1,93 Å; для оксида хрома 1,97 и 2,01 Å. В каждом конкретном узле решетки может существовать Al^{3+} или Cr^{3+} , причем вероятность их

нахождения зависит от степени замещения алюминия на хром. Если рассматривать структуру в целом, то можно полагать, что каждая из них занята «усреднённым» ионом, который имеет какие-то промежуточные свойства между Al^{3+} и Cr^{3+} .

Очень долгое время исследователи не могли понять такого явления: при спекании зеленого Cr_2O_3 и бесцветного Al_2O_3 получается красное вещество. Позже (в 1955 году) было

проведено визуальное исследование зависимости цвета рубина от содержания в нем оксида хрома. Были получены следующие результаты:

Табл. 1. Зависимость цвета рубина от содержания оксида хрома.

<8% Cr ₂ O ₃	Красный
8-15% Cr ₂ O ₃	Грязно-красный
15-20% Cr ₂ O ₃	Серый
20-30% Cr ₂ O ₃	Серо-зеленый
>30% Cr ₂ O ₃	Зеленый

Характерный цвет рубину придает примесь хрома, а присутствие других элементов меняет окраску. Наиболее высоко ценимый оттенок имеет цвет "голубиной крови" (≈17% Cr₂O₃).

Замещение Al на Co.

В зависимости от количества оксида кобальта CoO, легируемого в корунд, могут получиться разные соединения:

- При малых количествах CoO должно происходить обычное замещение атомов Al на атомы Co, при котором не меняется сингония кристаллической решетки Al₂O₃. (Исходя из таблиц ионных радиусов Гольдшмита и Поллинга, радиусы Co²⁺ и Al³⁺ равны соответственно 82пм; 74пм и 57пм; 50 пм).
- При существенных количествах CoO будет образовываться так называемая «тенарова синь» — двойной оксид алюминия и кобальта состава (CoAl₂)O₄ — тетраоксид диалюминия-кобальта. Не так давно тенарову синь считали алюминатом кобальта и записывали ее состав формулой Co(AlO₂)₂. Вещество это получило свое название по имени французского химика Тенара, предложившего реакцию образования этого оксида для обнаружения алюминия в минералах. Алюминат кобальта(II) образует синие кристаллы кубической сингонии, пространственная группа Fd3m. Употребляется как акварельная и масляная краска. К числу недостатков тенаровой сини следует отнести то, что при вечернем освещении она кажется грязно-фиолетовой.

Замещение Al на Mn.

Ионные радиусы по Поллингу и по Гольдшмиту соответственно таковы: Al: 57пм, 50 пм; Mn: 46 пм, 70 пм. Данные значения довольно близки, поэтому логично предположить, что ионы Mn³⁺ будут встраиваться в позиции катионов Al³⁺ и образовывать твердый раствор. При этом границы образования данного раствора неизвестны. Возможно, что при больших содержаниях Mn раствор перестанет образовываться, и мы получим двухфазную систему с двумя оксидами: Al₂O₃ и Mn₂O₃.

3. Экспериментальная часть.

1) Литий-марганцевые шпинели.

Синтез прекурсоров (MnC₂O₄*2H₂O).

Синтез MnC₂O₄*2H₂O осуществлялся методом оксалатного осаждения. В качестве исходных веществ были взяты MnSO₄*5H₂O и (NH₄)₂C₂O₄*H₂O. Сначала проводились два пробных опыта: основываясь на данных по растворимости (NH₄)₂C₂O₄*H₂O и MnSO₄*5H₂O были приготовлены растворы при 100°C и комнатной температуре соответственно, затем

- 1) в горячий раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ добавлялся раствор $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Наблюдалось медленное выпадение белого осадка $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- 2) в раствор $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ добавлялся горячий раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Наблюдалось более быстрое выпадение белого осадка $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, второй способ синтеза оказался предпочтительнее, им и выполнялось осаждение $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 10% избытком раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ согласно уравнению реакции:

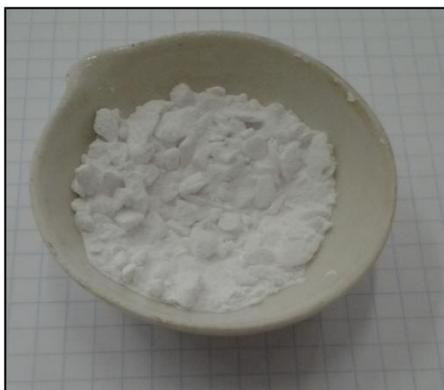


Затем осадок фильтровался на водоструйном насосе и высушивался.

Табл. 2. Расчёты для получения 5,94 г. $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
ν (МОЛЬ)	0,0365	0,0332
m (Г.)	5.18	8

Фото 1. Полученный оксалат марганца.



Масса конечного вещества = 5,5 г, т. е. выход составляет примерно 92,5%.

Синтез шпинелей состава LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{0,95}\text{Mn}_{2,05}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1,5}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1,25}\text{Mn}_{1,75}\text{O}_4$.

Li_2CO_3 и ранее приготовленный $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были смешаны в стехиометрическом соотношении согласно уравнениям реакций:



Затем каждая смесь прокаливалась на газовой горелке до прекращения потери массы. При прокаливании изначально белая смесь Li_2CO_3 и $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ темнеет, начиная от краёв тигля, затем вся становится тёмно-коричневой с белёсыми вкраплениями. После получившийся порошок отжигался при 900°C и при 1200 °C в течение двух часов.

Табл. 3. Расчёты для получения 0,5 г. конечного продукта.

Конечный продукт		Li_2CO_3	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
LiMn_2O_4	ν (МОЛЬ)	0,00138	0,005525
	m (Г.)	0,1	0,99
$\text{Li}_{0,95}\text{Mn}_{2,05}\text{O}_4$	ν (МОЛЬ)	0,001295	0,005588
	m (Г.)	0,1	1
$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$	ν (МОЛЬ)	0,00147	0,00546

	m (г.)	0,77	0,98
$\text{Li}_{1,25}\text{Mn}_{1,75}\text{O}_4$	ν (МОЛЬ)	0,00185	0,00518
	m (г.)	0,14	0,93

2) Синтез твёрдых растворов состава $\text{Co}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$, $\text{Mn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$, $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$, методом карбонатного соосаждения.

Готовились смеси:

- 1) $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 10% избыток
- 2) $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 10% избыток
- 3) $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 10% избыток

в стехиометрическом соотношении согласно уравнениям реакций:

- 1) $x(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (2-x)\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + (6-x)\text{NaHCO}_3 = x\text{Co}(\text{OH})_2 + (2-x)\text{Al}(\text{OH})_3 + (3-0,5x)\text{Na}_2\text{SO}_4 + (1+0,5x)(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (6-x)\text{CO}_2 + (24-6x)\text{H}_2\text{O}$
- 2) $x\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + (2-x)\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + (6-x)\text{NaHCO}_3 = x\text{Mn}(\text{OH})_2 + (2-x)\text{Al}(\text{OH})_3 + (3-0,5x)\text{Na}_2\text{SO}_4 + (1-0,5x)(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (6-x)\text{CO}_2 + (24-7x)\text{H}_2\text{O}$
- 3) $x\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + (2-x)\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaHCO}_3 = x\text{Cr}(\text{OH})_3 + (2-x)\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{CO}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$

Табл. 4. Расчёты на 0,5 г. конечного продукта $\text{Co}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$

Конечный продукт		$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	NaHCO_3 10% избыток
$\text{Co}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$	ν (МОЛЬ)	0,000475	0,009030	0,030845
	m (г.)	0,19	4,08	2,58
$\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_3$	ν (МОЛЬ)	0,000923	0,008303	0,029429
	m (г.)	0,36	4,00	2,58
$\text{Co}_{0,4}\text{Al}_{1,6}\text{O}_3$	ν (МОЛЬ)	0,001742	0,006968	0,026827
	m (г.)	0,69	3,16	2,25
$\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{1,2}\text{O}_3$	ν (МОЛЬ)	0,003135	0,004702	0,022415
	m (г.)	1,24	2,13	1,88

Табл. 5. Расчёты на 0,5 г. конечного продукта $\text{Mn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$

Конечный продукт		$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	NaHCO_3 10% избыток
$\text{Mn}_{0,06}\text{Al}_{1,94}\text{O}_3$	ν (МОЛЬ)	0,000289	0,009356	0,031511
	m (г.)	0,07	4,24	2,65

$Mn_{0,1}Al_{1,9}O_3$	ν (моль)	0,000477	0,009542	0,032538
	m (г.)	0,11	3,88	2,73
$Mn_{0,2}Al_{1,8}O_3$	ν (моль)	0,000929	0,008361	0,029635
	m (г.)	0,22	3,79	2,49
$Mn_{0,4}Al_{1,6}O_3$	ν (моль)	0,001767	0,007067	0,027209
	m (г.)	0,43	3,20	2,28

Табл. 6. Расчёты на 0,5 г. конечного продукта $Cr_xAl_{2-x}O_3$

Конечный продукт		$NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$NaHCO_3$ 10% избыток
$Cr_{0,06}Al_{1,94}O_3$	ν (моль)	0,000290	0,009372	0,031885
	m (г.)	0,14	4,38	2,68
$Cr_{0,1}Al_{1,9}O_3$	ν (моль)	0,000478	0,009091	0,031578
	m (г.)	0,23	4,12	2,65
$Cr_{0,14}Al_{1,86}O_3$	ν (моль)	0,000664	0,008815	0,031280
	m (г.)	0,32	3,99	2,63
$Cr_{0,2}Al_{1,8}O_3$	ν (моль)	0,000935	0,008411	0,030842
	m (г.)	0,45	3,8	2,59

Затем каждая смесь всыпалась небольшими порциями в стакан с кипящей водой на магнитной мешалке. Выпадали хлопьевидные аморфные осадки розового, белого и голубого цветов соответственно, вода пенилась из-за выделяющегося CO_2 , среда была слабо щелочная ($pH=7,5$).

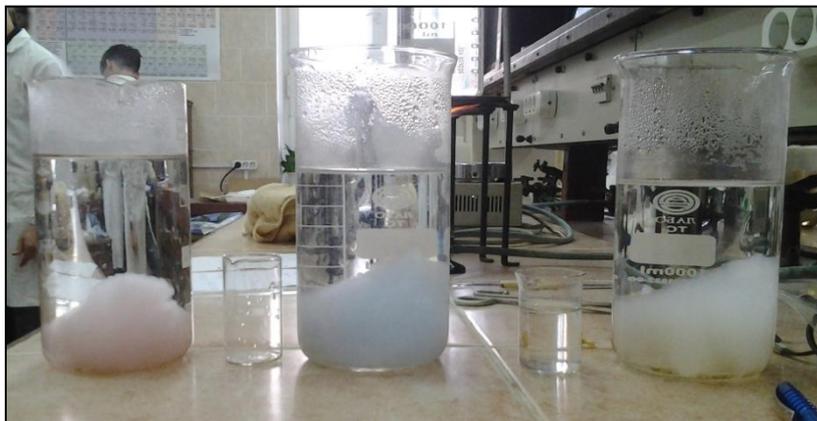


Фото 2. Хлопьевидные аморфные осадки.

Далее осадки декантировались и промывались дистиллированной водой. Наличие сульфат-анионов и карбонат-анионов в растворе над осадком определялось реакцией пробы этого раствора с хлоридом бария (выпадение белого осадка). После промывания осадки были отфильтрованы на бумажном фильтре, высушены в сушильном шкафу и перетёрты в мелкий порошок.



Фото 3. Фильтрование осадков.

Затем прокаливались на газовой горелке до потери массы, для удаления оставшейся воды, углекислого газа и аммиака. При прокаливании порошки меняли цвет:

- 1) для твёрдого раствора кобальта в оксиде алюминия на.....
- 2) для твердого раствора марганца в оксиде алюминия серый или грязно-розовый.
- 3) для твердого раствора хрома в оксиде алюминия на коричнево-зелёный.



Далее образцы прокаливались в высокотемпературной печи при 900°C и при 1200°C в течение двух часов.

Фото 4,5. Изменение цвета образцов при прокаливании их на горелке.

4. Рентгенофазовый анализ.

1) Литий-марганцевые шпинели.

4 образца шпинелей, полученных нами обжигом при 900°C в течение 2 часов, были проанализированы на аппарате Rigaku, находящемся в лаборатории Ц-59 химического факультета. Полученные результаты представлены на рисунках 3 — 6.

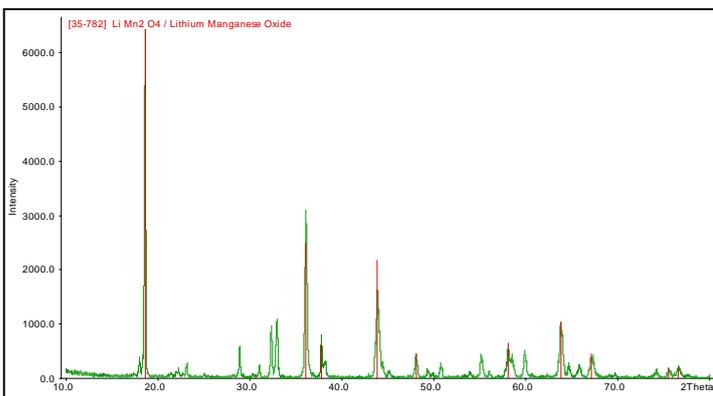


Рис. 3. РФА шпинели $Li_{0,95}Mn_{2,05}O_4$, отожженной при 900°C

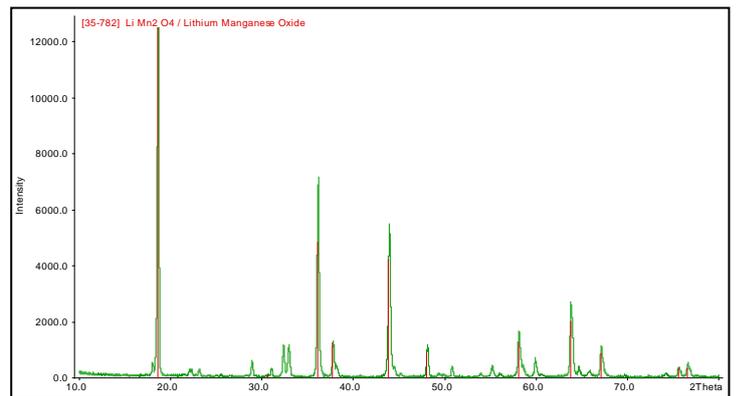


Рис. 4. РФА шпинели $LiMn_2O_4$, отожженной при 900°C

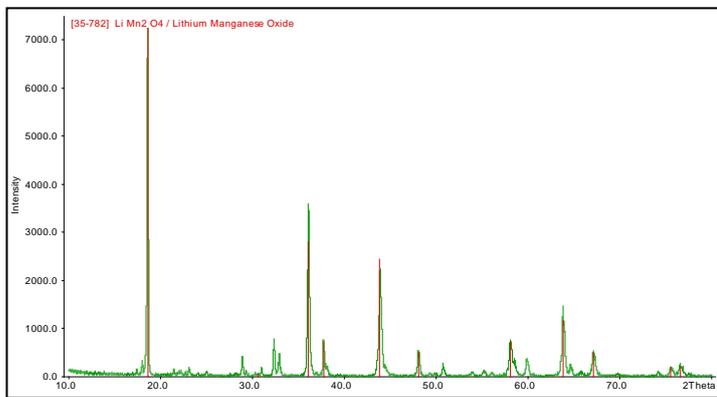


Рис. 5. РФА шпинели $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$, отожженной при

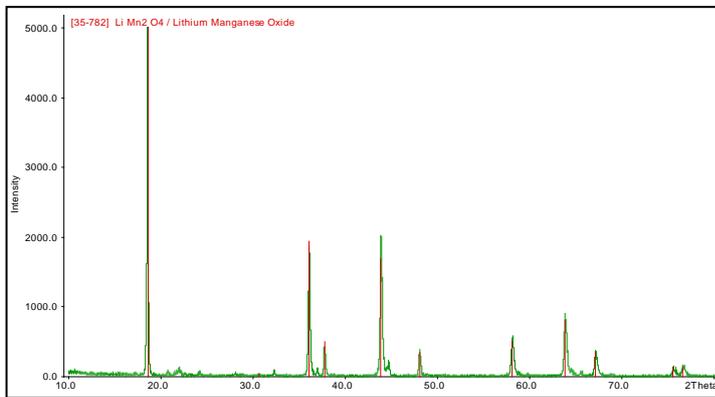


Рис. 6. РФА шпинели $Li_{1,25}Mn_{1,75}O_4$, отожженной при $900^\circ C$

Из данных графиков можно понять, что с увеличением количества лития, количество примесной фазы (пики в районе 28θ , 32θ и 56θ) уменьшается. Как показано на рисунке 7, примесной фазой в данном случае является Mn_3O_4 и Mn_2O_3 .

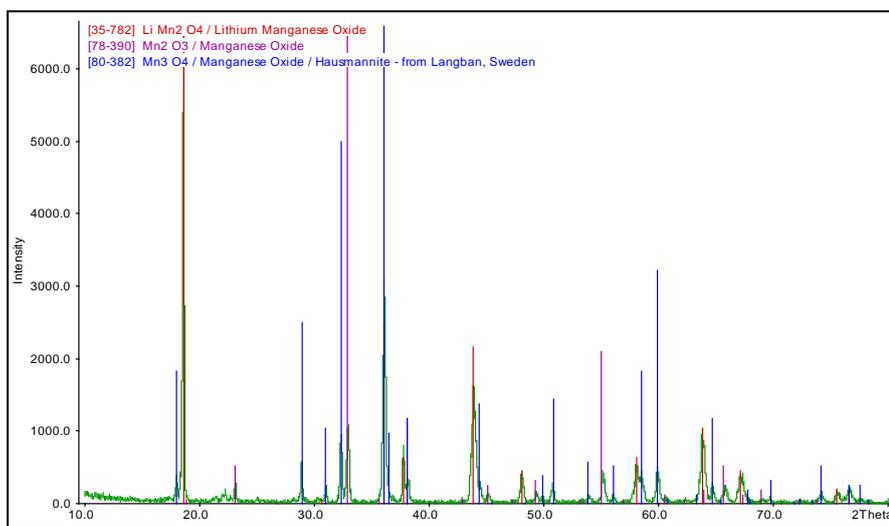


Рис. 7. Примесные фазы в шпинелях.

Следовательно, при добавлении избытка лития, образуется шпинель $LiMn_2O_4$, но с меньшим количеством примесей оксидов марганца. Наиболее «чистая» шпинель получилась при максимальном количестве лития.

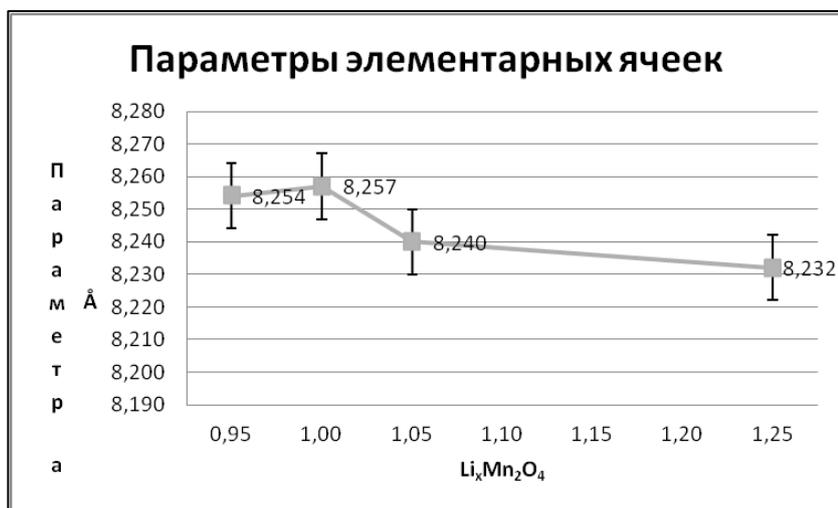


Рис. 8. Зависимость параметра элементарной ячейки от стехиометрического коэффициента при Li .

Зависимость рассчитанного из данных РФА параметра элементарной ячейки представлена на рисунке 8. Полученные значения не являются точными, что отображено на графике. Погрешность была оценена $\approx 0,02 \text{ \AA}$.

Как показано на рисунке 8, параметр кубической элементарной ячейки уменьшается при увеличении количества лития в соединении. При этом наблюдается явное

уменьшение количества примесной фазы, (оксидов марганца). Это позволяет сделать вывод: изначально, при смешивании в стехиометрических соотношениях, в полученной шпинели марганец был в избытке (и даже образовывал свою вторую шпинельную структуру Mn_3O_4). Об этом свидетельствует и то, что параметр ячейки для шпинелей $Li_{0,95}Mn_2O_4$ и $LiMn_2O_4$ больше должного (8,247 Å). При увеличении количества лития синтезируемая шпинель отчищается от примесей и ее параметр элементарной ячейки стремится к должному. То есть, атомы лития не интеркалируются в структуру шпинели, а лишь встают на свои позиции, вытесняя «лишний» марганец. Также возможен процесс замещения атомами лития атомов марганца.

После отжига на 1200°C этих же шпинелей, они были повторно проанализированы методом РФА. Полученные результаты показаны на рисунках 9-12.

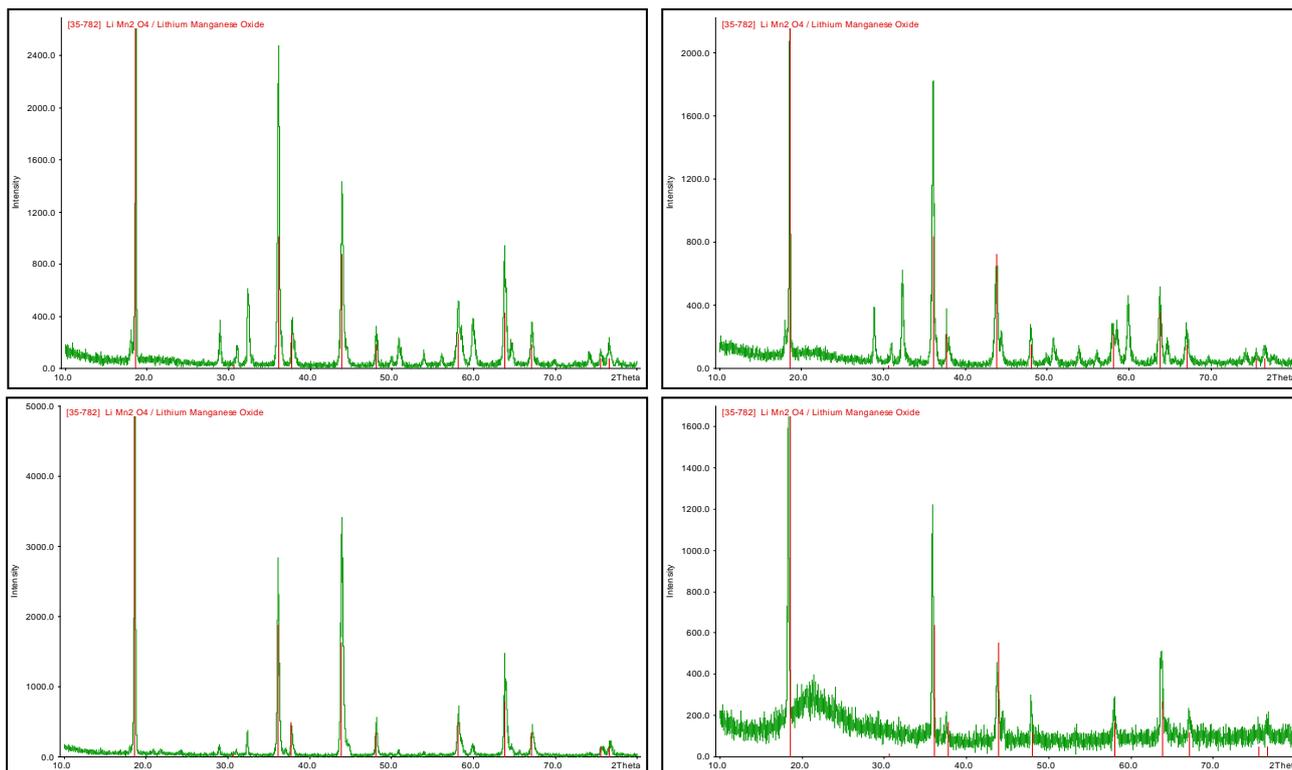
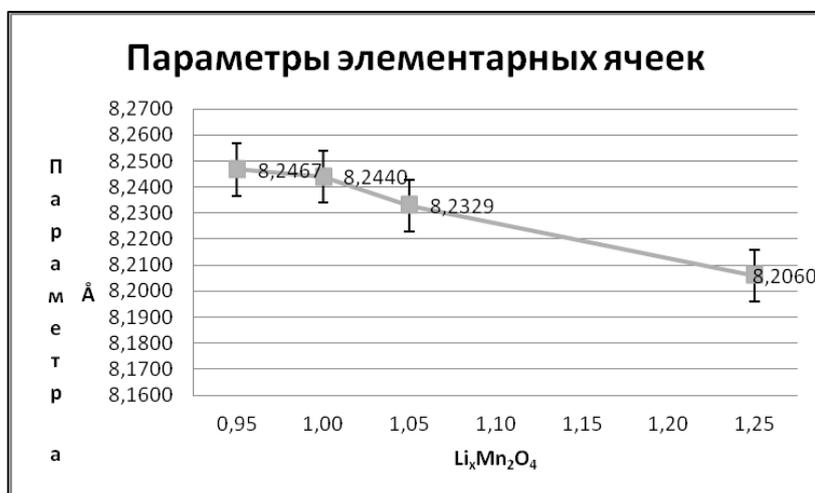


Рис. 9-12. РФА шпинелей $Li_{0,95}Mn_{2,05}O_4$, $LiMn_2O_4$, $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$, $Li_{1,25}Mn_{1,75}O_4$, отожженных при 1200°C.

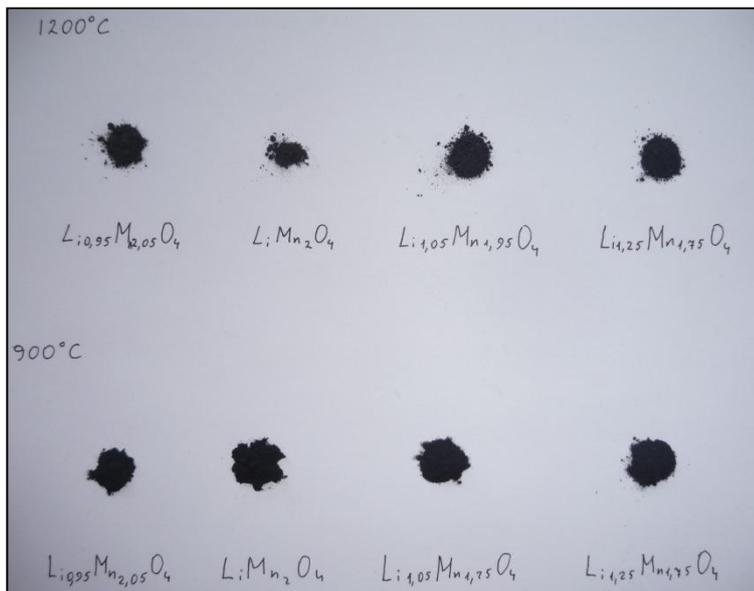
Зависимость параметра элементарной ячейки для этих шпинелей представлена на рисунке 13.



Как видно из рисунка, результаты РФА и расчета параметра ячеек очень похожи на те же результаты после обжига на 900°C. Из этого можно сделать вывод, что литий-марганцевая шпинель образуется при 900°C, а ее синтез при 1200°C приводит к тем же результатам.

Полученные образцы шпинелей и их цветовой анализ показан на фото б и в таблице 7.

Рис. 13. Зависимость параметра элементарной ячейки от стехиометрического коэффициента при Li.



Соединение	900°C	1200°C
$\text{Li}_{0,95}\text{Mn}_{2,05}\text{O}_4$		
LiMn_2O_4		
$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$		
$\text{Li}_{1,25}\text{Mn}_{1,75}\text{O}_4$		

Табл. 7. Цветовой анализ литий-марганцевых шпинелей.

Фото б. Образцы получившихся шпинелей.

2) Твердые растворы хрома в оксиде алюминия.

Нами было получено 8 образцов твердых растворов хрома в корунде с процентным содержанием хрома 6%, 10%, 14% и 20%, отожженных каждый при 900°C и при 1200°C.

Ниже представлены РФА 3 образцов, отожженных при 900°C. (Рис. 14-16)

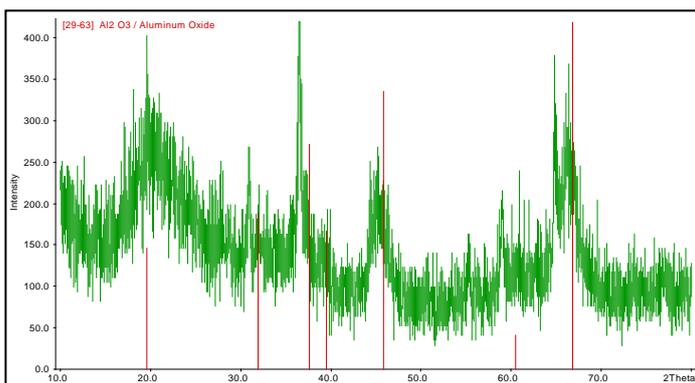
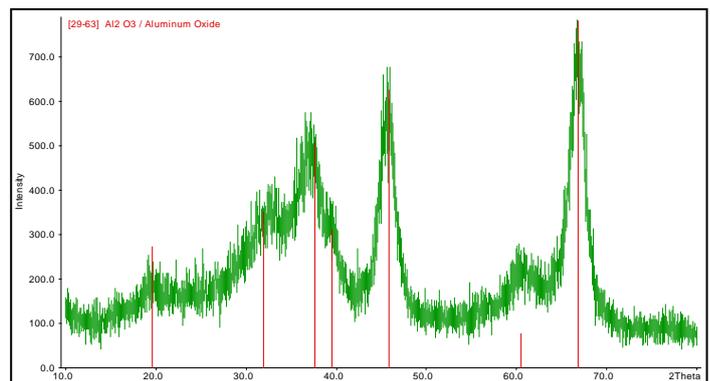
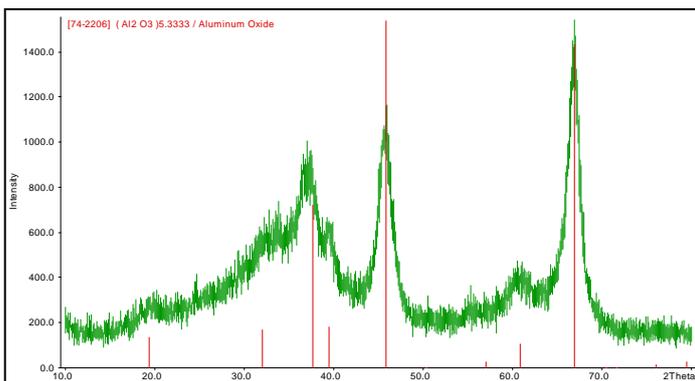


Рис. 14-16. РФА твердых растворов $\text{Cr}_{0,03}\text{AlO}_{1,5}$, $\text{Cr}_{0,05}\text{AlO}_{1,5}$, $\text{Cr}_{0,07}\text{AlO}_{1,5}$, отожженных при 900°C.

Как видно из приведенных данных, при 900°C образования твердого раствора не происходит. Об этом также свидетельствует и цвет полученных соединений — вместо розового цвета рубина наши соединения окрашены в зеленый цвет оксида хрома. (Табл. 8)

На рисунках 17-20 показан РФА образцов, отожженных при 1200°C. Исходя из данного анализа, можно показать, что при данном синтезе образовался твердый оксид. РФА доказывает, что образцы получились чистые, без заметного количества примесных фаз. Самый «чистый» раствор получается при максимальном содержании хрома.

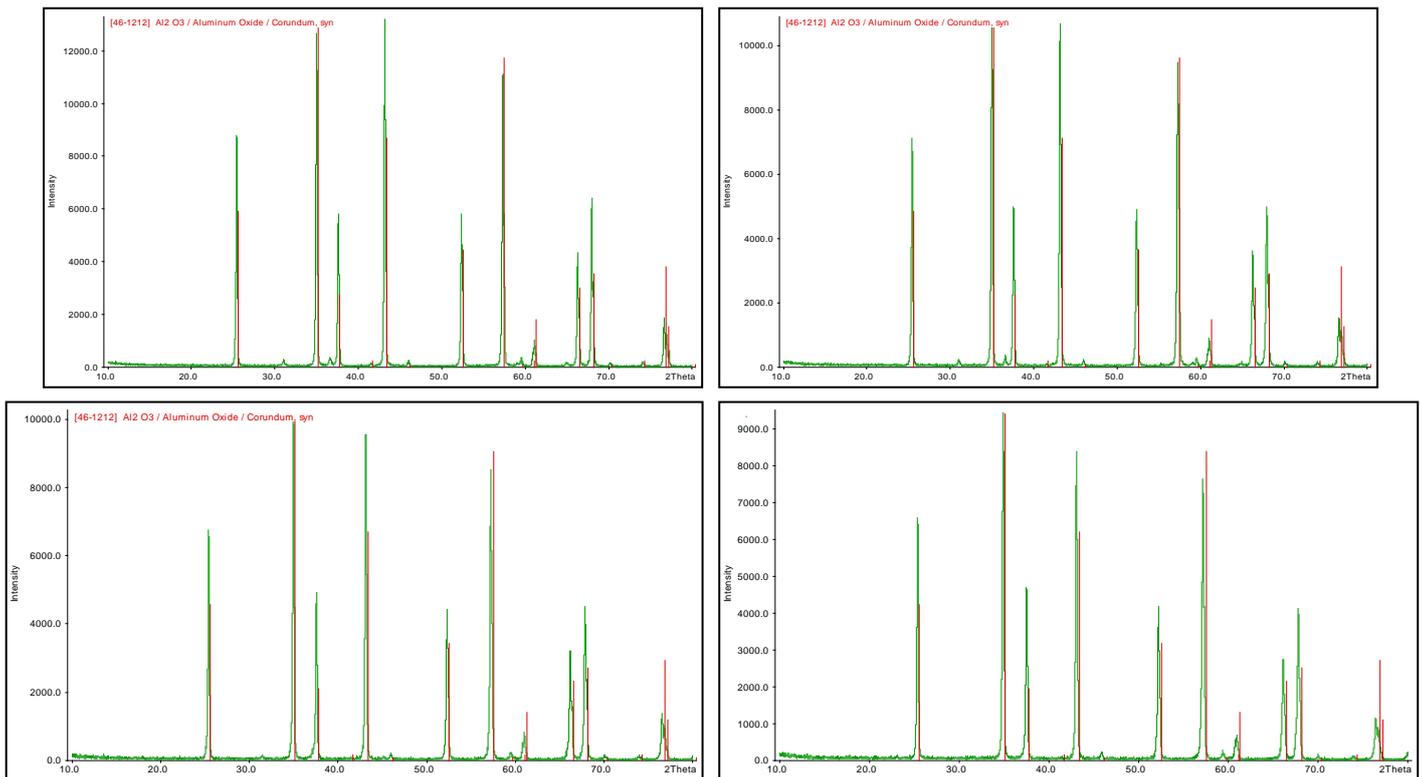


Рис. 17-20. РФА твердых растворов $Cr_{0,06}Al_{1,94}O_3$, $Cr_{0,1}Al_{1,9}O_3$, $Cr_{0,14}Al_{1,86}O_3$, $Cr_{0,2}Al_{1,8}O_3$, отожженных при $1200^\circ C$

График зависимости параметров элементарной ячейки от количества хрома в растворе представлены на рисунках 21, 22. Так как кристаллические решётки алюминия и хрома имеют гексагональную структуру, то параметров ячейки становится уже 2, в отличие от кубических типов решёток. Так как данные зависимости с учетом погрешностей

Соединение	900°C	1200°C
$Cr_{0,06}Al_{1,94}O_3$		
$Cr_{0,1}Al_{1,9}O_3$		
$Cr_{0,14}Al_{1,86}O_3$		
$Cr_{0,2}Al_{1,8}O_3$		

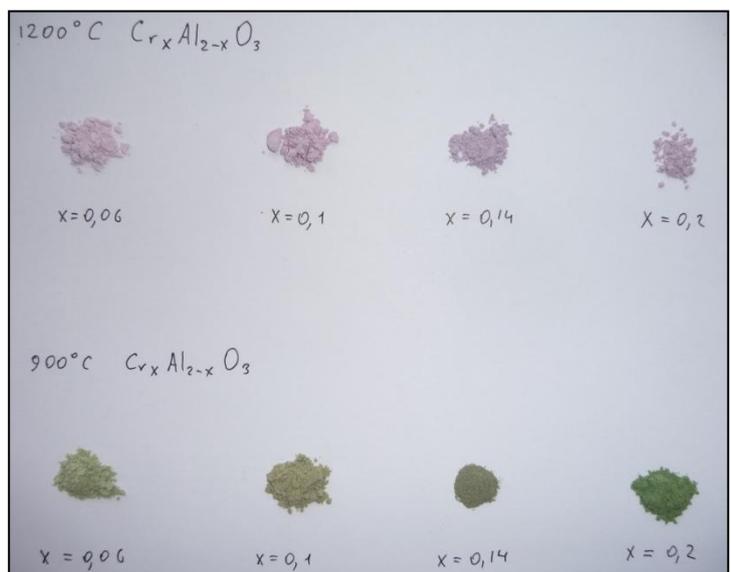


Табл. 8. Цветовой анализ твердых растворов хрома в корунде.

Фото 7. Образцы получившихся твердых растворов хрома в корунде.

Так как данные зависимости (с учетом погрешностей) подходят под линейные, то можно утверждать о выполнении закона Вегарда — аппроксимированного эмпирического правила, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов.

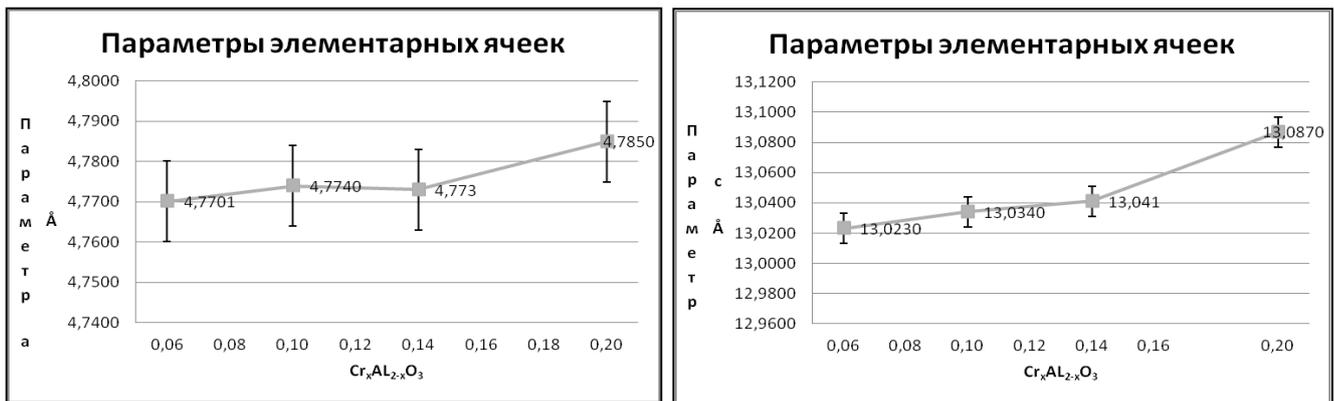


Рис. 21, 22. Зависимость параметров элементарных ячеек от стехиометрического коэффициента при Cr.

Из этих данных можно сделать выводы:

- Твердые растворы хрома в оксиде алюминия не образуются при 900°C, но образуются при 1200°C.
- Примесной фазы практически не образуется
- С увеличением количества внедряемого хрома параметры элементарных ячеек увеличиваются.
- С учетом погрешностей закон Вегарда выполняется.

3) Твердые растворы кобальта в оксиде алюминия.

Нами было получено 8 образцов твердых растворов кобальта в корунде с процентным содержанием кобальта 10%, 20%, 40% и 80%, отожженных каждый при 900°C или при 1200°C.

Ниже представлены РФА 4 образцов, отожженных при 900°C (рис. 23-26) и 4 образцов, отожженных при 1200°C (рис. 27-30).

Анализируя все 8 графиков (обжиг на 900°C и 1200°C), можно сделать вывод о том, что при обжигах на 1200°C соединений, содержащих 10% и 20% кобальта, образуются твердые растворы кобальта в корунде (рис. 27,28). При обжиге этих же соединений на 900°C никаких соединений не образуется (об этом свидетельствуют рис. 23,24). Если содержание кобальта равняется 40% или 80%, то можно видеть образование нового соединения — тенаровой сини $(\text{CoAl}_2)\text{O}_4$. Из графиков РФА видно, что данное соединение способно образовываться и при 900°C, и при 1200°C (рис. 25,26,29,30). Однако при 900°C тенарова синь образуется хуже, о чем свидетельствуют рис. 25 и 26. Из-за того, что в данном случае из 4 образцов образуются 2 пары разных соединений, мы не можем судить об изменении параметров элементарных ячеек и выполнении закона Вегарда. (т.к. для каждого из соединений будем иметь на графике лишь по 2 точки). Численные значения параметров представлены в табл. 9 (A и C — идеальные параметры элементарных ячеек, а и с — экспериментально полученные параметры). Цветовой анализ полученных соединений представлен в табл. 10.

Соединение	900°C			1200°C					
	A	a	A-a	A	a	A-a	C	c	C-c
$\text{Co}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$			0	4,7587	4,762	-0,0033	12,9929	13,009	-0,0161
$\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_3$			0	4,7587	4,764	-0,0053	12,9929	13,009	-0,0161
$\text{Co}_{0,4}\text{Al}_{1,6}\text{O}_3$	8,086	8,066	0,02	8,086	8,073	0,013			0
$\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{1,2}\text{O}_3$	8,086	8,089	-0,003	8,086	8,189	-0,103			0

Табл. 9. Числовые значения параметров a и c для полученных соединений кобальта.

Соединение	900°C	1200°C
$\text{Co}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$		
$\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_3$		
$\text{Co}_{0,4}\text{Al}_{1,6}\text{O}_3$		
$\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{1,2}\text{O}_3$		

Табл. 10. Цветовой анализ твердых растворов кобальта в корунде.

Рис. 23-26. РФА твердых растворов $\text{Co}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$, $\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_3$, $\text{Co}_{0,4}\text{Al}_{1,6}\text{O}_3$, $\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{1,2}\text{O}_3$, отожженных при 900°C

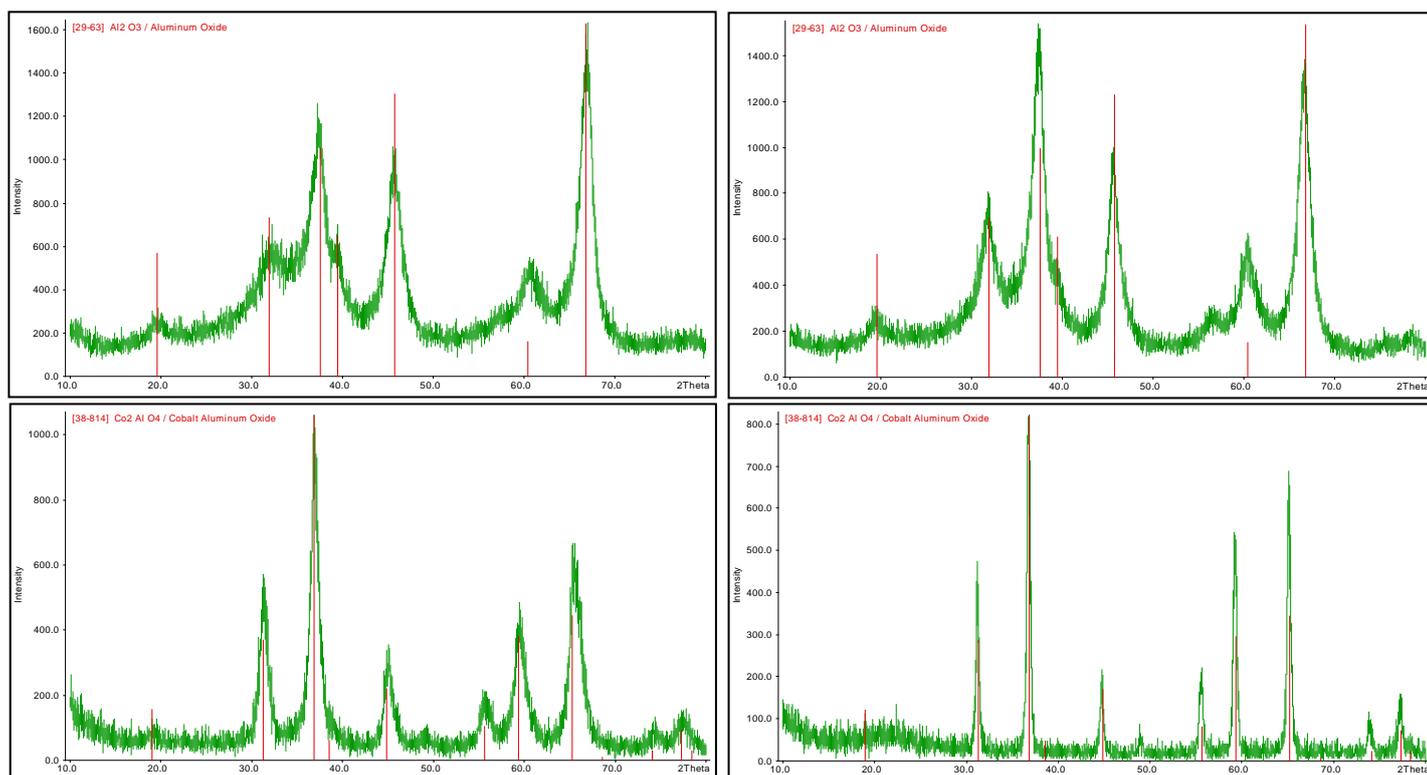


Рис. 27-30. РФА твердых растворов $Co_{0,1}Al_{1,9}O_3$, $Co_{0,2}Al_{1,8}O_3$, $Co_{0,4}Al_{1,6}O_3$, $Co_{0,8}Al_{1,2}O_3$, отожженных при $1200^\circ C$

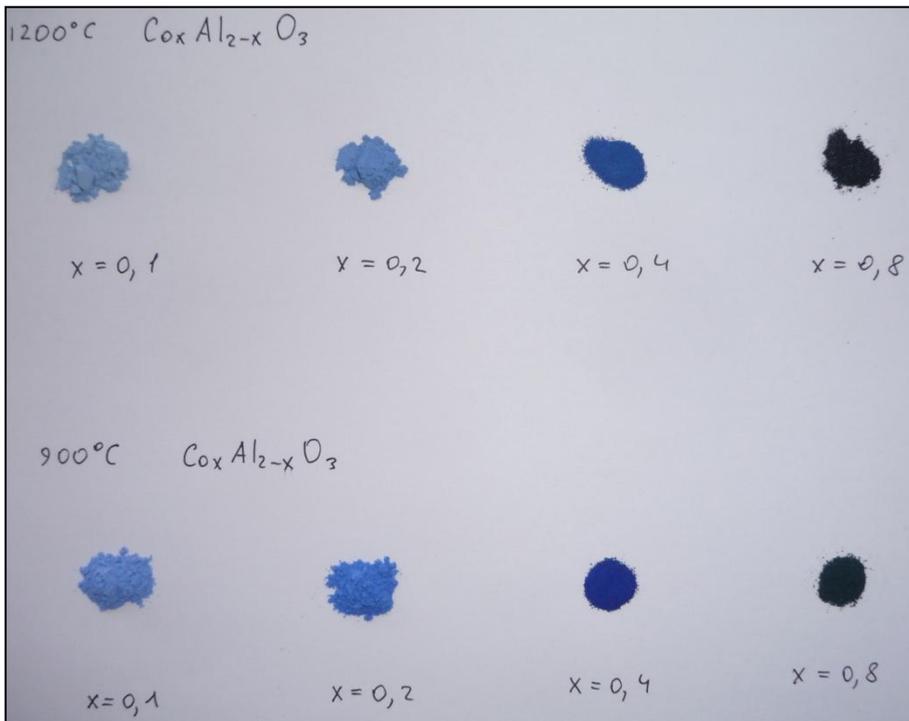
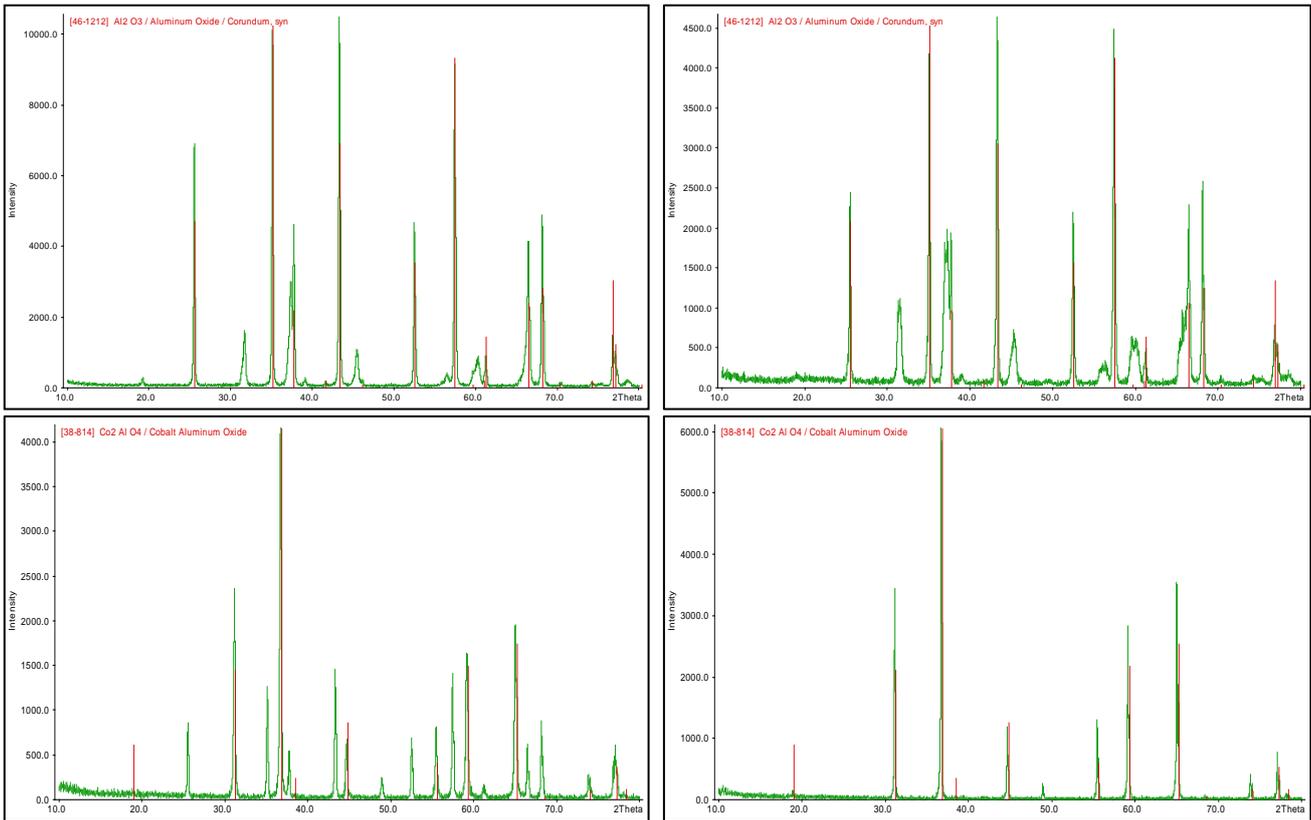


Фото 7. Образцы получившихся твердых растворов кобальта в корунде.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

- Твердые растворы кобальта в оксиде алюминия образуются при $1200^\circ C$
- Примесная фаза: Co_3O_4 , при получении составов $Co_x Al_{2-x} O_3$ ($x \geq 0,4$), образовывалась тенарова синь $CoAl_2O_4$
- Параметры элементарных ячеек увеличиваются с увеличением кол-ва кобальта
- О выполнении закона Вегарда нельзя судить, основываясь на этих данных, так как при $x \geq 0,4$ образуется тенарова синь, имеющая другую структуру

4) Твердые растворы марганца в оксиде алюминия.

Нами были синтезированы 8 образцов твердых растворов марганца в оксиде алюминия. Молярное содержание марганца в них 6%, 10%, 20% и 40%. Каждый из образцов с определенной молярной концентрацией был отожжен либо при 900°C, либо при 1200°C.

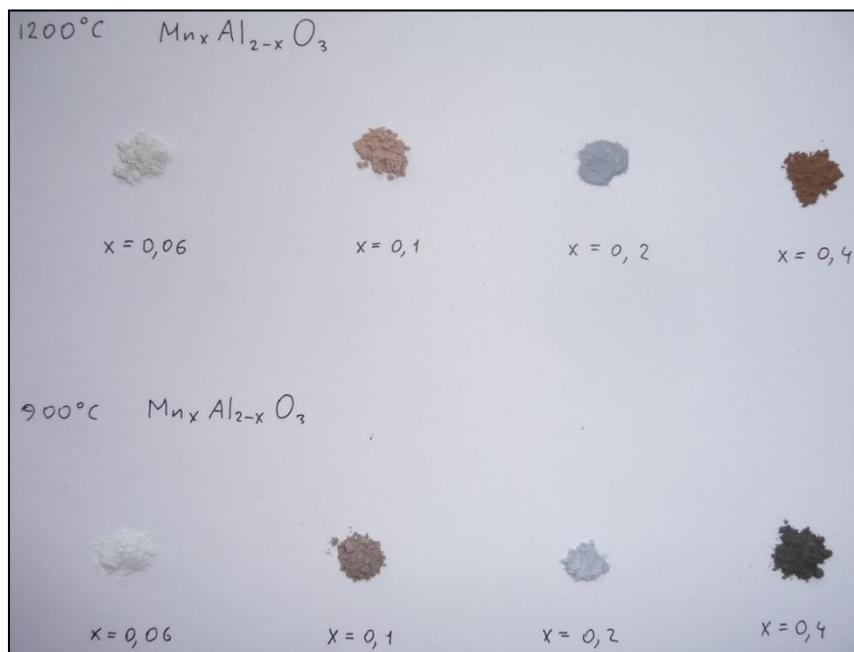


Фото 8. Образцы получившихся твердых растворов марганца в корунде.

Все 8 образцов были подвергнуты рентгенофазовому анализу. На рисунках 31-34 и 35-38 представлены РФА данных растворов. Из данных графиков можно сделать вывод о том, что при 900°C растворы $Mn_{0,06}Al_{1,94}O_3$, $Mn_{0,1}Al_{1,9}O_3$, $Mn_{0,2}Al_{1,8}O_3$ образуются плохо, а раствор $Mn_{0,4}Al_{1,6}O_3$ образуется

частично (об этом свидетельствуют ширина пиков, их нечеткость и большое количество примесей).

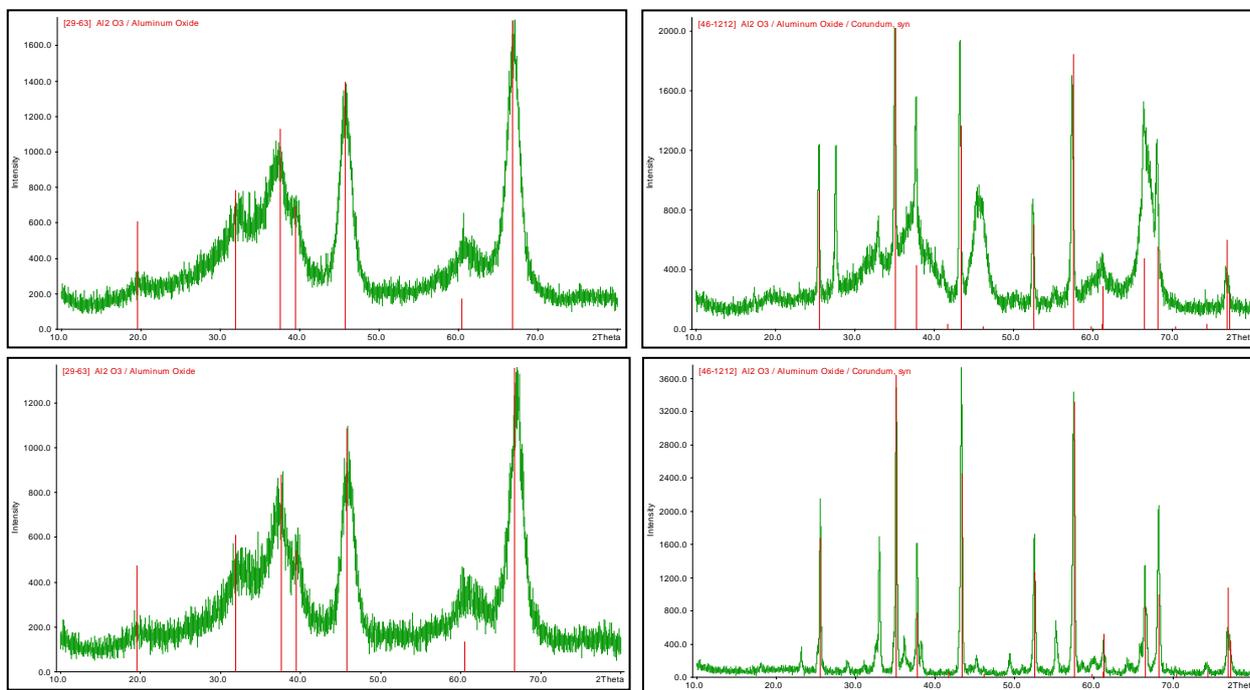
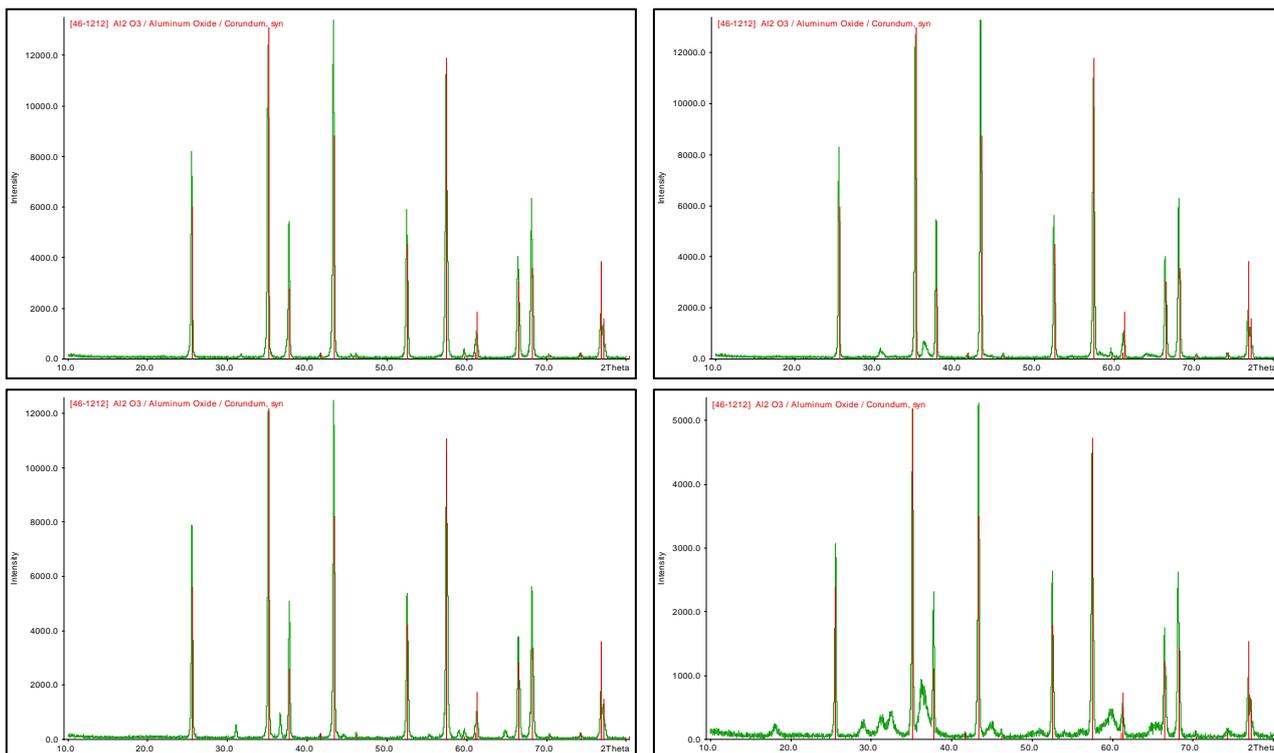


Рис. 31-34. РФА твердых растворов $Mn_{0,06}Al_{1,94}O_3$, $Mn_{0,1}Al_{1,9}O_3$, $Mn_{0,2}Al_{1,8}O_3$, $Mn_{0,4}Al_{1,6}O_3$, отожженных при 900°C

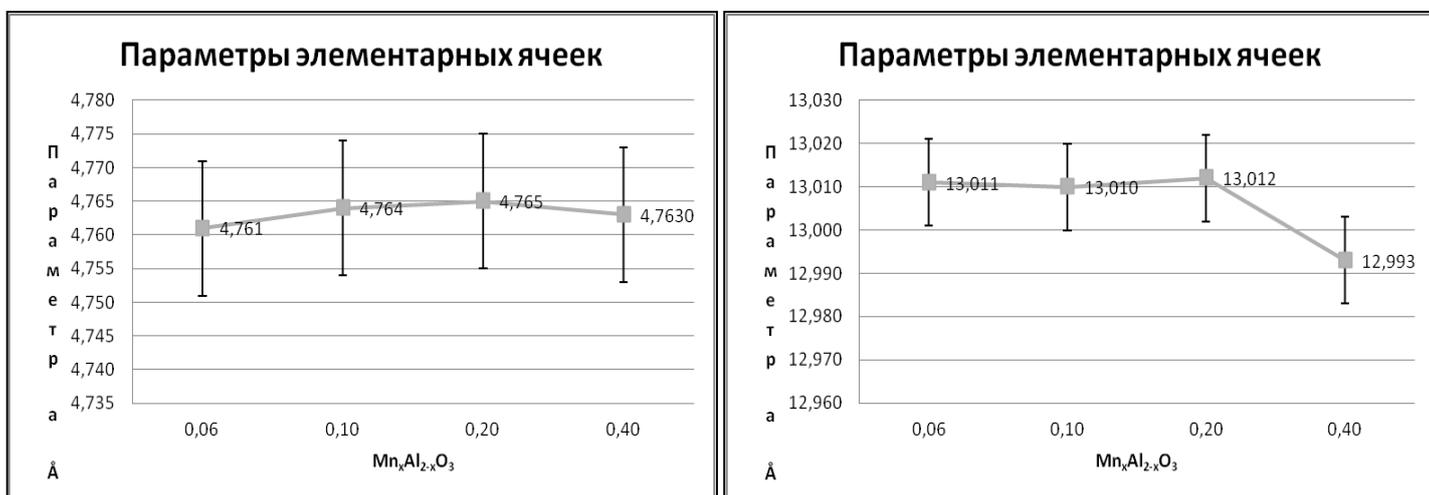
Из рисунков 35-38 можно понять, что все растворы хорошо образуются при обжиге на 1200°C. При содержании марганца 20% наблюдается резкое увеличение количества примесных фаз, что может свидетельствовать о том, что твердый раствор не образуется.

Рис. 35-38. РФА твердых растворов $Mn_{0,06}Al_{1,94}O_3$, $Mn_{0,1}Al_{1,9}O_3$, $Mn_{0,2}Al_{1,8}O_3$, $Mn_{0,4}Al_{1,6}O_3$, отожженных при 1200°C



Графики зависимостей параметров элементарных ячеек приведены на рис. 39, 40. Эти графики подтверждают то, что при количестве марганца 20% твердого раствора не образуется, т.к. данная точка резко выпадает из общей линейной зависимости. (следовательно, исходя из закона Вегарда, это не твердый раствор).

Рис. 39, 40. Зависимость параметров элементарных ячеек от стехиометрического коэффициента при Mn.



Цветовой анализ полученных соединений представлен в табл. 11.

	900°C	1200°C
$Mn_{0,06}Al_{1,94}O_3$		
$Mn_{0,1}Al_{1,9}O_3$		
$Mn_{0,2}Al_{1,8}O_3$		
$Mn_{0,4}Al_{1,6}O_3$		

Табл. 10. Цветовой анализ твердых растворов марганца в корунде.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

- Твердые растворы марганца в корунде плохо образуются при 900°C, и хорошо при 1200°C.
- Количество примесной фазы Mn_3O_4 увеличивается при увеличении стехиометрического количества марганца. При получении соединения $Mn_{0,4}Al_{1,6}O_3$ образовалась смесь оксидов Mn_3O_4 и Al_2O_3 . Следовательно твёрдые растворы типа $Mn_xAl_{2-x}O_3$ образуются при $x < 0,4$
- Параметры элементарной ячейки уменьшаются при увеличении количества марганца
- С учетом погрешностей закон Вегарда выполняется для соединений типа $Mn_xAl_{2-x}O_3$ при $x < 0,4$.

5. Список использованной литературы.

- 1) Хімія, фізика та технологія поверхні. 2011. Т. 2. № 2. С. 175–181
- 2) Большая энциклопедия Кирилла и Мефодия
- 3) А. Вест. Химия твёрдого тела (под ред. Ю.Д.Третьякова), 1988
- 4) Практикум по неорганической химии, 2004
- 5) Справочник химика, т. 3. (ред. Б. П. Никольский), 1964
- 6) Интернет

6. Наставления и пожелания.

Тем, кто будет работать на десятидневном практикуме после нас, мы бы хотели сказать:

- Не бойтесь поначалу — все, что кажется сложным и пугающим оказывается интересным и увлекательным
- Думайте, перед тем, как делать что-либо
- Используйте время с умом и не халтурьте во время работы
- Если вам что-то непонятно, то спросите у преподавателя
- Если после этого все равно непонятно, то спросите у другого преподавателя (у вас будет еще 3 попытки понять)
- Не откладывайте подготовку отчета на последние дни, если не хотите заниматься этим по ночам
- Если вы будете работать с интересом и увлеченно, то этот практикум вам очень понравится!

Дерзайте!

7. Благодарности.

Мы бы очень хотели поблагодарить

- ❖ Жирова Александра Ивановича за мудрые советы,
- ❖ Григорьеву Анастасию Вадимовну за помощь в проведении синтезов,
- ❖ Гаршева Алексея Викторовича за доходчивые объяснения,
- ❖ Брылёва Олега Александровича за заботу, понимание и поддержку,
- ❖ Дорофеева Сергея Геннадьевича за отжиг образцов в высокотемпературной печи,
- ❖ Сотрудников практикума за обеспечение нас всем необходимым для работы,
- ❖ Татьяну Викторовну за хороший рентгенофазовый анализ, выполненный в короткие сроки,
- ❖ Илью Петухова и Илью Рослякова за помощь в освоении программы WinXrow и обработке результатов рентгенофазового анализа.