

Московский Государственный Университет имени Ломоносова
Факультет Наук о Материалах

Отчет по десятинедельному практикуму

Тема: Синтез и свойства шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$,
 $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$

Выполнили: Коротков Роман
Сулимов Артем

Научные руководители: Григорьева А.В.
Жиров А.И.
Брылёв О.А.
Трусов Л.А.

Москва, 2012

Оглавление

1) Введение.....	3
2) Шпинели: структура и свойства.....	4
3) Экспериментальная часть	
3.1) Синтез прекурсоров	5
3.2) Синтез шпинелей.....	7
4) Обработка данных РФА	8
5) Выводы	10
6) Благодарности	10
7) Советы на будущее	11
8) Список использованной литературы	11

Введение

Основной целью нашей работы было приобретение навыка работы с оборудованием лаборатории, реактивами и обучение работе с ресурсами обработки полученных после результатов, например: WinXPow, обучение работе в коллективе. Выполняя работу, нами были синтезированы различные шпинели состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$, $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ и прекурсоры $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$, $NH_4Cr(SO_4)_2$ и $(NH_4)_2Co(SO_4)_2$

Шпинели были получены методом сплавления сульфатов, методом карбонатного соосаждения, методом соосаждения нитратов.

Все полученные вещества были проанализированы с помощью рентгенофазового анализа сотрудниками лаборатории, и обработаны нами.

Шпинели: структура и свойства

Шпинели – группа минералов класса сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 (нормальная шпинель, то есть атомы (по Гринвуду) А находятся в тетраэдрической позиции, В - в октаэдрической) или $B(AB)O_4$ (обращенная шпинель, в ней половина атомов В находится в тетраэдрических пустотах, вторая половина и все атомы А – в октаэдрических). Кислороды у шпинелей расположены в кубической плотнейшей упаковке. Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом (способностью замещать атомы друг друга в кристаллической решетке) катионов А и В.

Какие степени окисления могут быть у элементов в шпинели? Только +2 (у А) и +3 (у В)? Конечно, нет. Они бывают (первая цифра означает степень окисления у А, вторая - у В):

- 1)+2 (например, Zn, Ni, Cd, Mg, Mn и другие); +3 (Al, Fe, Ti, In...).
- 2)+6 (Mo, V...); +1 (Ag, K, Na...).
- 3)+4 (Ti, Pb, Sn...); +2 (Mg, Fe, Cu...).

Свойства.

Большинство шпинелей растворимы в концентрированных кислотах и все растворимы в растворах $KHSO_4$ и Na_2CO_3 . Шпинели - главные носители магнитных свойств горных пород. Для всех минералов характерны высокая твердость (5-8 по минералогической шкале), химическая и термическая устойчивость. Плотность, отражательная способность, твердость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов, заметно колеблются в пределах каждой группы. Для шпинели характерны высокотемпературные условия образования; они устойчивы к выветриванию, сохраняются в россыпях. Многие шпинели, важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка, применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок.

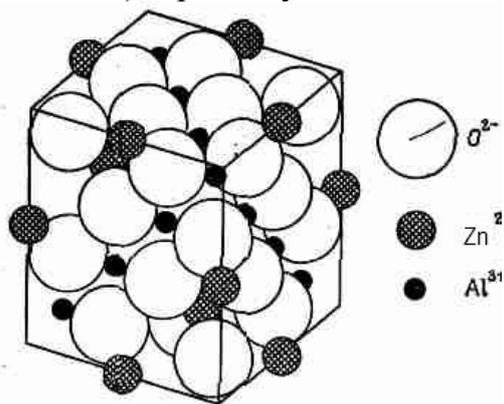
Цвет.

Цвет шпинелей определяется степенью окисления основных катионов и наличием примесей. По окраске и составу выделяют разновидности:

благородная шпинель - рубиново- и огненно-красная до сиренево-розовой (хромофор Cr^{3+}); сапфировая шпинель- голубая до синей (до 3,5% FeO); хлорошпинель - травяно- и оливково-зеленая (Fe^{3+}); плеонаст, или цейлонит - непрозрачная черно-зеленая до черной (до 15% FeO); цинксодержащая ганношпинель - голубовато-зеленая, темно-синяя, фиолетовая; пикотит - непрозрачная черно-зеленая до черной; примеси хромофоров обуславливают также оранжевую, красновато-бурую и коричневую окраски. Все минералы отличаются высокой твердостью, термической и химической стойкостью.

Структура.

Кристалл шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены анионы, образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. Катионы расположены в междуузлиях, заполняя их частично. Элементарная ячейка шпинели – куб с удвоенным ребром: она состоит из 8 катионов X, 16 катионов Y и 32 анионов, т.е. на элементарную ячейку приходится восемь формульных единиц. Каждый анион окружен одним X- и тремя Y-катионами. В структуре шпинели имеются две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая (А- подрешетка), и октаэдрическая, (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. По характеру распределения катионов в тетраэдрических позициях выделяют шпинели: нормальные (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров - катионами M^{3+}); обращенные (8 тетраэдров занято M^{3+} , 16 октаэдров - 8A^{2+} и 8M^{3+}); промежуточные.



Синтез прекурсоров

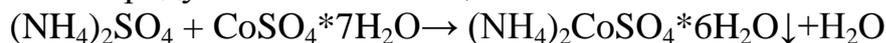
Для того, чтобы получить искомые вещества нам было необходимо синтезировать некоторые прекурсоры, а именно: $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$

Для получения цинкаммонийного шенита были сначала приготовлены горячие насыщенные растворы сульфата цинка и сульфата аммония, затем их слили вместе и охлаждены в кристаллизаторе с холодной водой, постоянно помешивая при этом раствор стеклянной палочкой. Постепенно выпал белый осадок цинкаммонийного шенита, который был отфильтрован на воронке со стеклянным фильтрующим дном при помощи водоструйного насоса (для уменьшения давления в сосуде, куда стекал фильтрат). После сушки масса шенита составила 74,97 г. В таблице приведены данные по массам, количествам исходных веществ для прекурсора и самого прекурсора, а также его выход по массе.



	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
Молярная масса г/моль	287	132	401
Количество, моль	0,2	0,2	0,187
Масса, г.	57,4	26,4	74,97
Выход, %(по массе)	93,7		

Примерно таким же способом был получен и кобальтаммонийный шенит. Масса конечного продукта составляла 6,95 г.



	CoSO ₄ ·6H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
Молярная масса г/моль	263	132	407
Количество, моль	0,02	0,02	0,0171
Масса, г.	5,62	2,64	6,95
Выход, %(по массе)	85,4		

Хромаммонийные квасцы получали по-другому. Так как реакция образования хромаммонийных квасцов сильно экзотермична, а в её процессе выделялся ацетальдегид, то данную реакцию мы проводили под тягой и в кристаллизаторе. По методике синтеза, мы должны были сначала приготовить раствор серной кислоты (двухкратный избыток кислоты) с дихроматом аммония, стакан с которым должен был быть в кристаллизаторе с холодной водой, а затем по каплям вливать туда спирт, помешивая при этом раствор стеклянной палочкой. Масса конечного продукта составила 2,04 г.



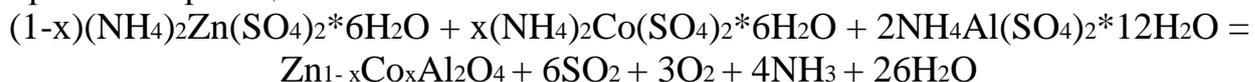
	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	C ₂ H ₅ OH	H ₂ SO ₄	NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O
Молярная масса г/моль	252	46	98	474
Количество, моль	0,016	(по каплям) ~0,048	0,128	
Масса, г.	4	(по каплям) ~2,21	12,44	11,21
Выход, %(по массе)	73,9			

Синтез шпинелей

Синтез шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

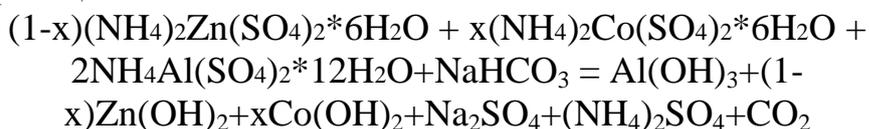
Мы синтезировали шпинели такого состава при помощи сульфатного метода, суть которого в том, что при нагревании шениты разлагаются до оксидов, которые затем спекаются. Смесь прекурсоров, взятых в необходимом соотношении, для увеличения гомогенизации перетиралась в фарфоровой ступке, затем прокаливалась в фарфоровом тигле на газовой горелке под тягой. Во время прокаливания было заметно выделение газов. После застывания смесь снималась и перетиралась для удаления пузырей воздуха, возникающих на поверхности в процессе обжига, далее смесь снова перетиралась в ступке и отжигалась на воздуходувной горелке в алундовом тигле до полного удаления SO_2 , NH_3 , H_2O и O_2 . Смесь перетиралась ещё раз и после этого происходил отжиг в муфельной печи при температурах 900 и 1200 С. После каждого отжига в печи происходил анализ РФА.

Уравнение реакции:



Так же такую шпинель мы получали другим методом – карбонатным соосаждением. Суть этого метода заключается в том, что мы берем наши прекурсоры, взятые в правильном отношении, растворяем их в большом объеме горячей воды (800 мл), ставим на мешалку. После этого засыпаем рассчитанное количество гидрокарбоната натрия. При этом выпадает осадок гидроксидов металлов. Раствор, в котором плавают гидроксиды много раз сливается и наполняется заново чистой водой, чтобы не допустить содержание ионов SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ (после каждой такой процедуры проводится анализ слива на анионы CO_3^{2-} , SO_4^{2-}). После этого раствор фильтруется, осадок на фильтрах высушивается, а затем прокаливается. В результате мы получаем смесь оксидов, то есть твердые растворы оксидов. Эта смесь отправляется в муфельную печь на отжиг при температурах 900 и 1200 С. После этого происходит анализ РФА.

Уравнение реакции:



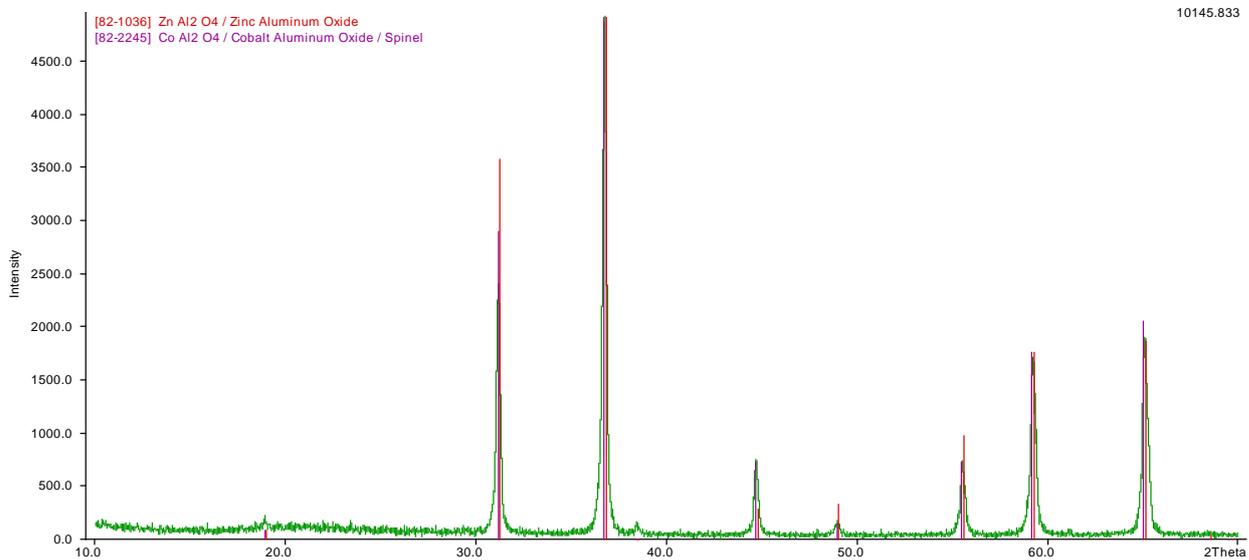
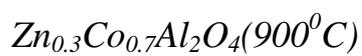
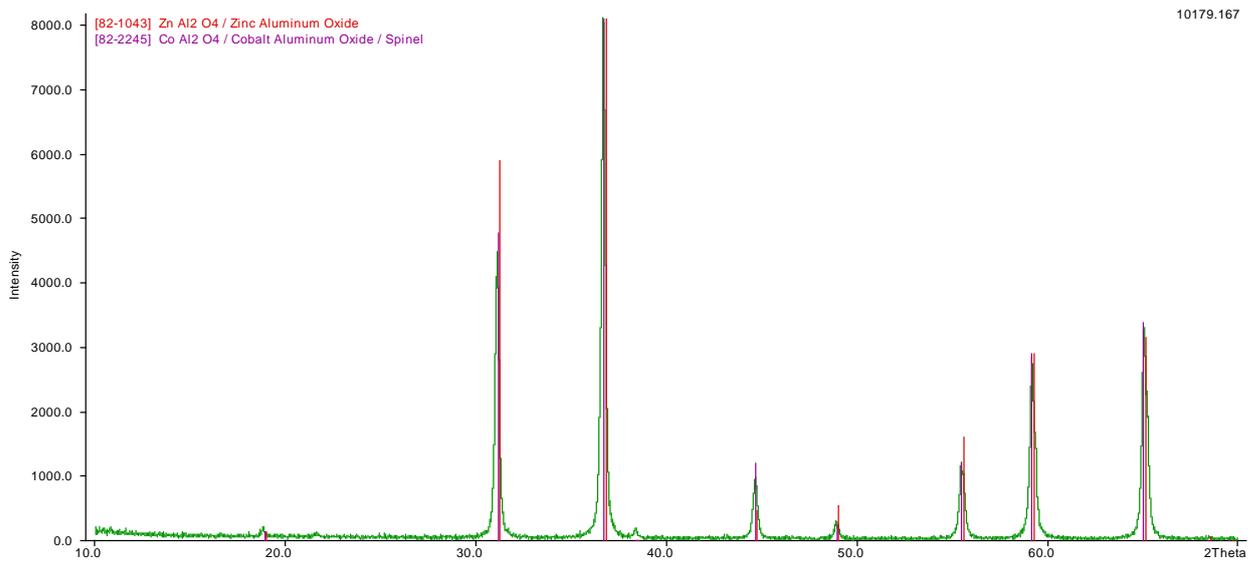
Синтез шпинелей состава $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$

Мы синтезировали шпинели такого состава так же, как и предыдущие, то есть при помощи сульфатного метода, и метода карбонатного соосаждения.

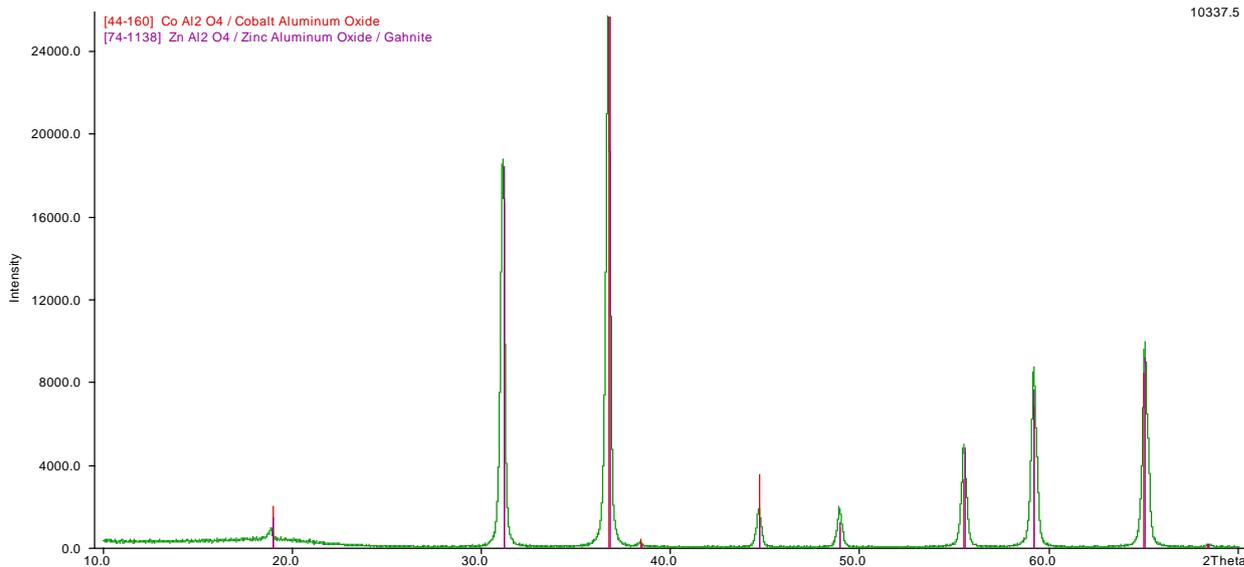
Уравнения реакций аналогичны.

Обработка данных РФА

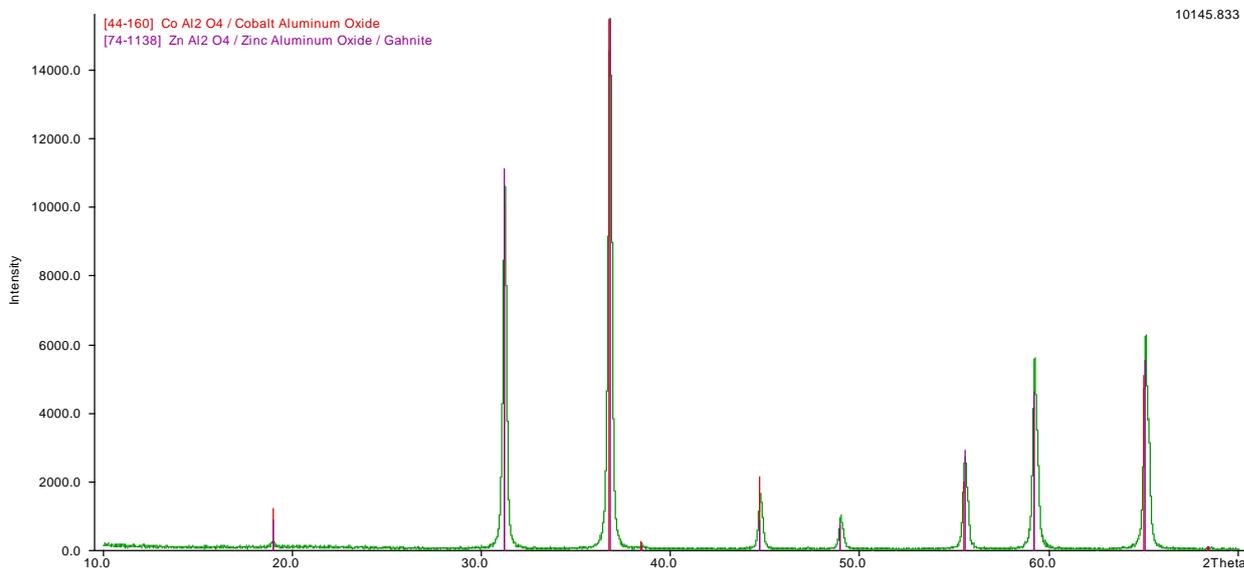
Воспользовавшись программой WinXPow, мы получили следующие данные:



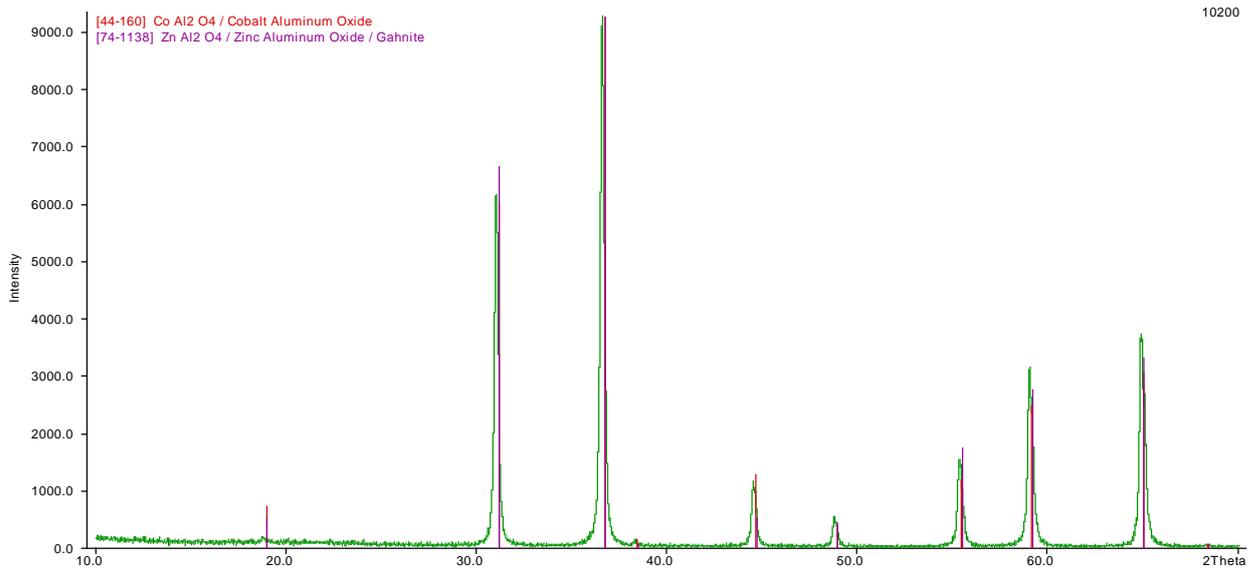
Заметно смещение пиков в сторону эталонного ZnAl_2O_4 , что объясняется меньшим количеством замещенного на кобальт цинка.



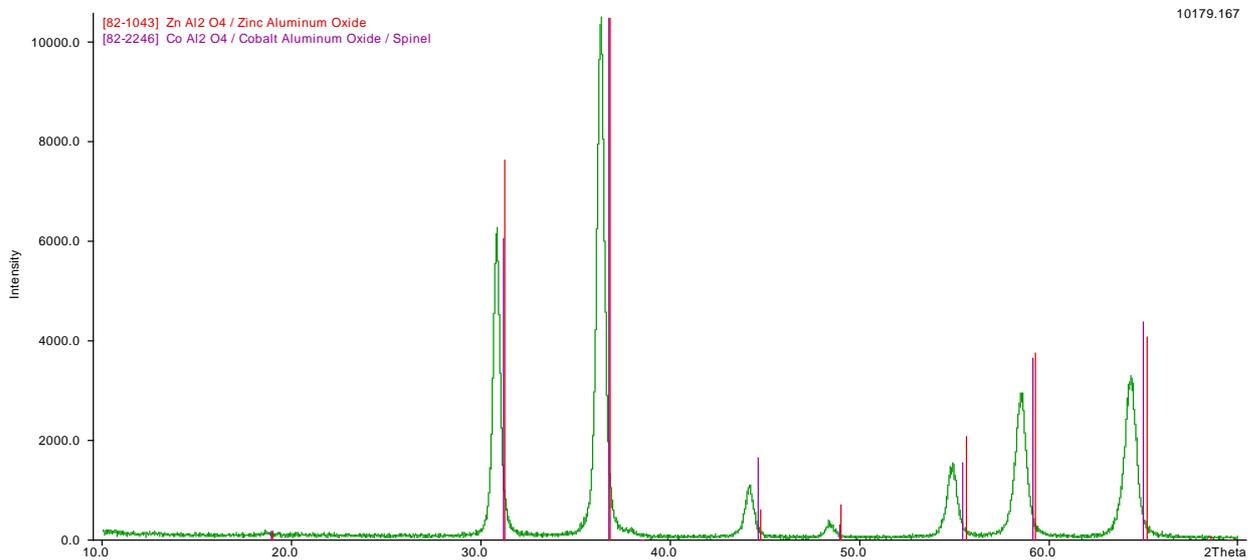
$Zn_{0.05}Co_{0.05}Al_2O_4$ (1200 °C)



$Zn_{0.3}Co_{0.7}Al_2O_4$ (1200 °C)

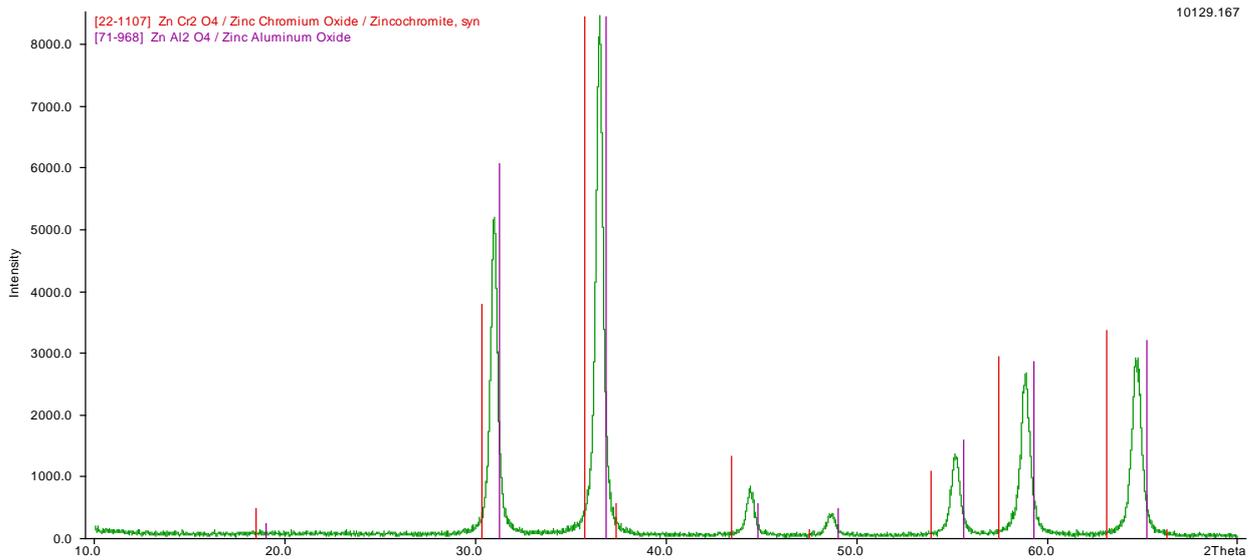


$Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ (1200^oC)

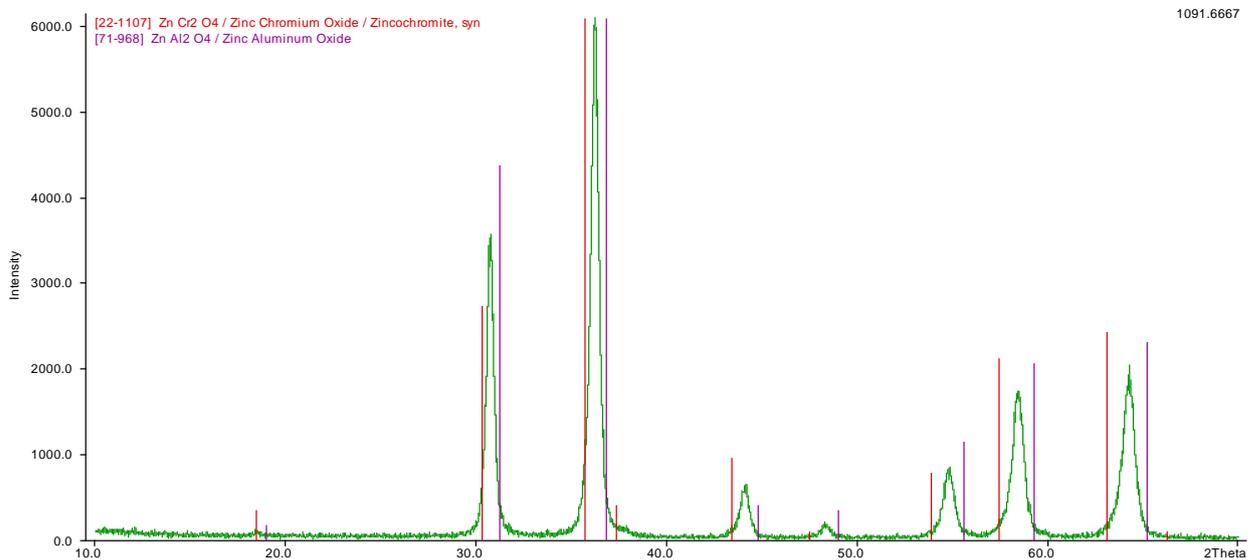


$Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ (Гидрокарбонатное соосаждение)

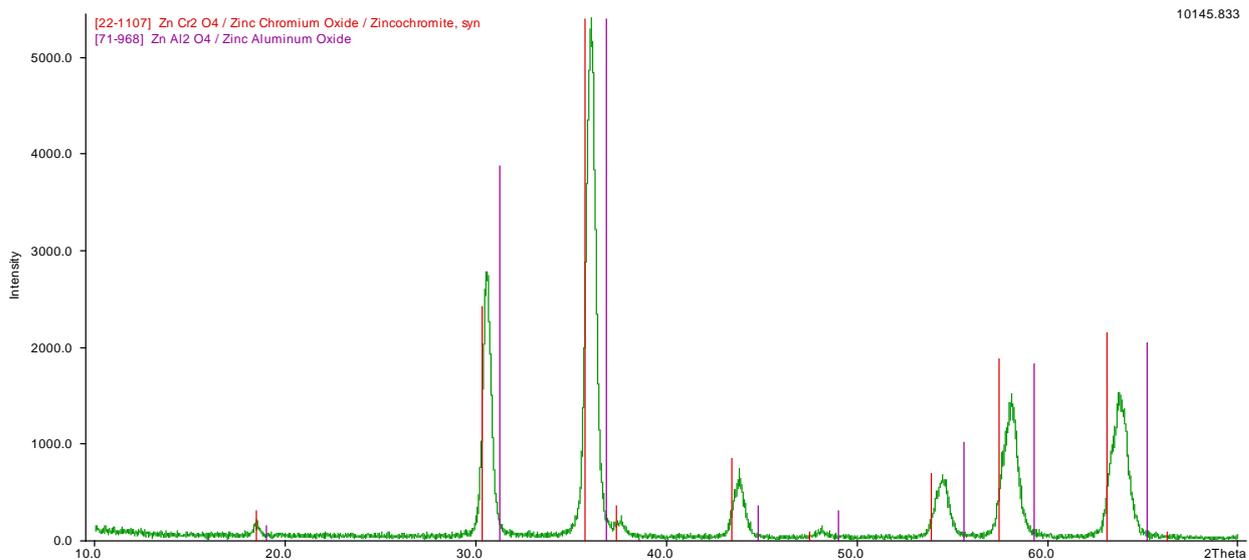
Как видно, пики смещены относительно эталонов, что означает, что параметры ячейки отличаются, из-за произошедшего замещения.



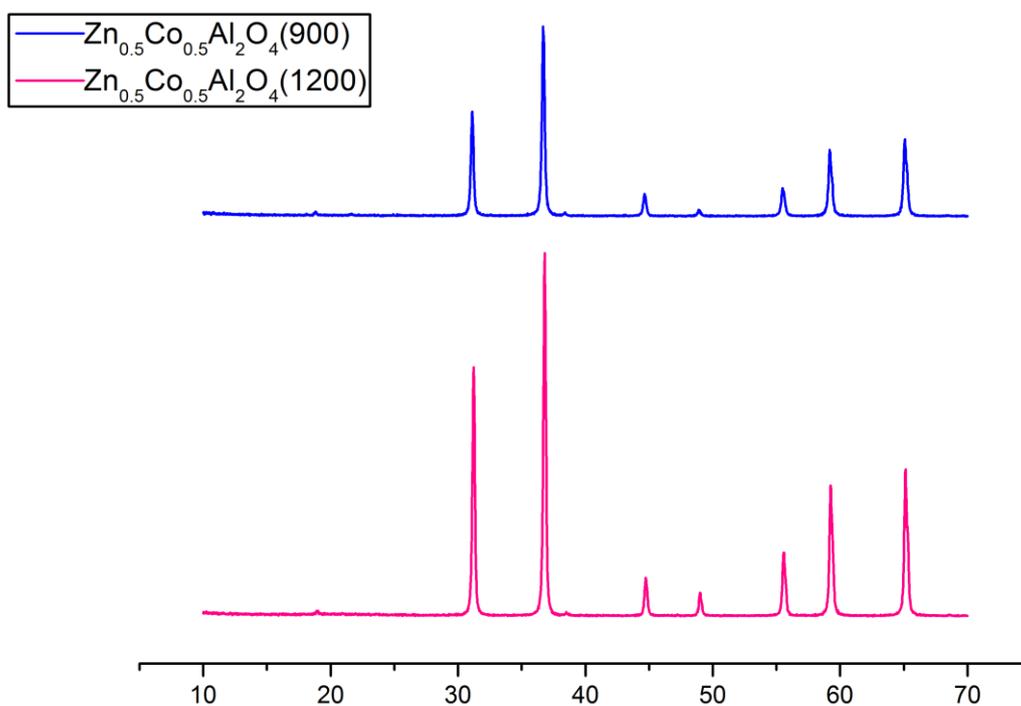
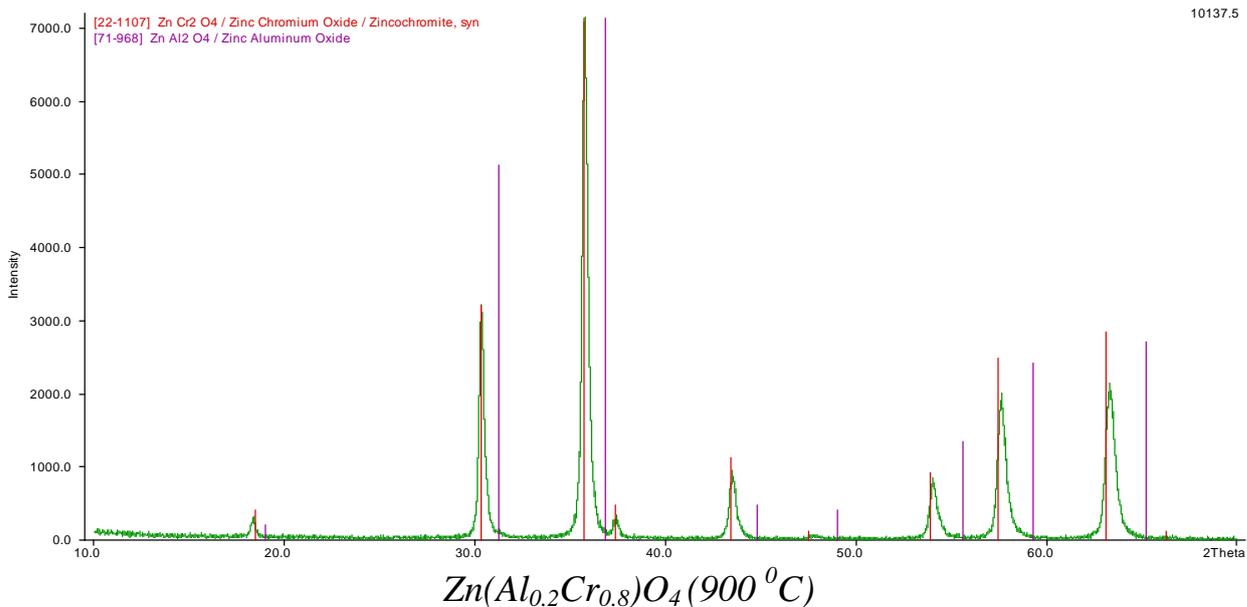
$Zn(Al_{0.8}Cr_{0.2})O_4 (900^\circ C)$



$Zn(Al_{0.6}Cr_{0.4})O_4 (900^\circ C)$



$Zn(Al_{0.4}Cr_{0.6})O_4 (900^\circ C)$



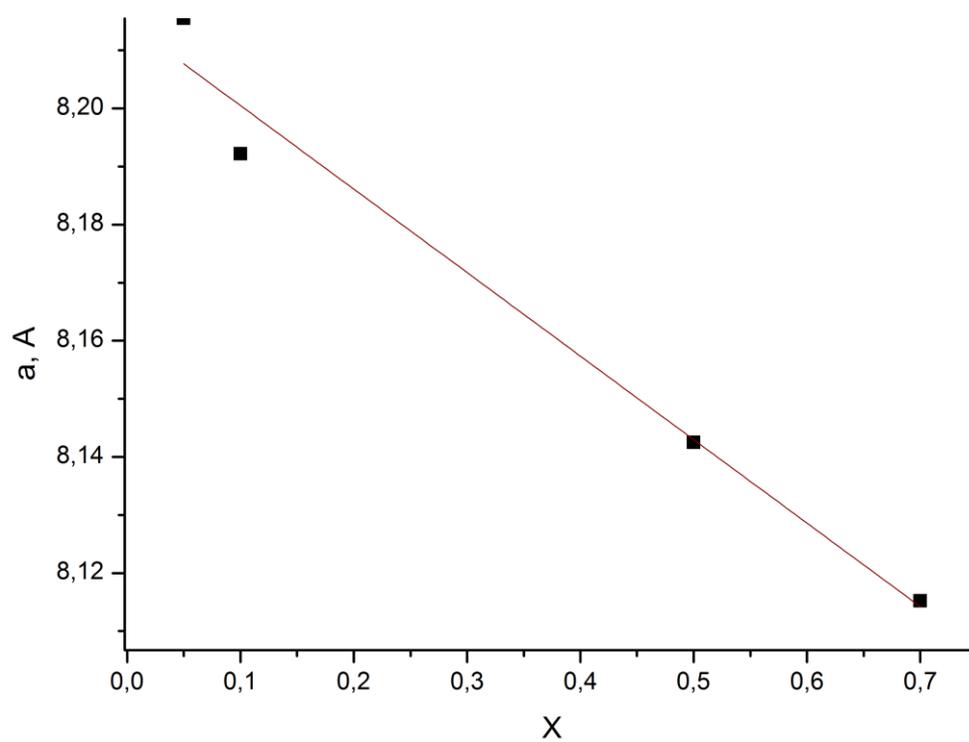
Сравнение результатов РФА после отжига (900 и 1200)

Заметим, что отжиг при температуре 1200 °С дает чуть более узкие и четкие пики, чем при 900 °С, что говорит о лучшей степени кристалличности образца.

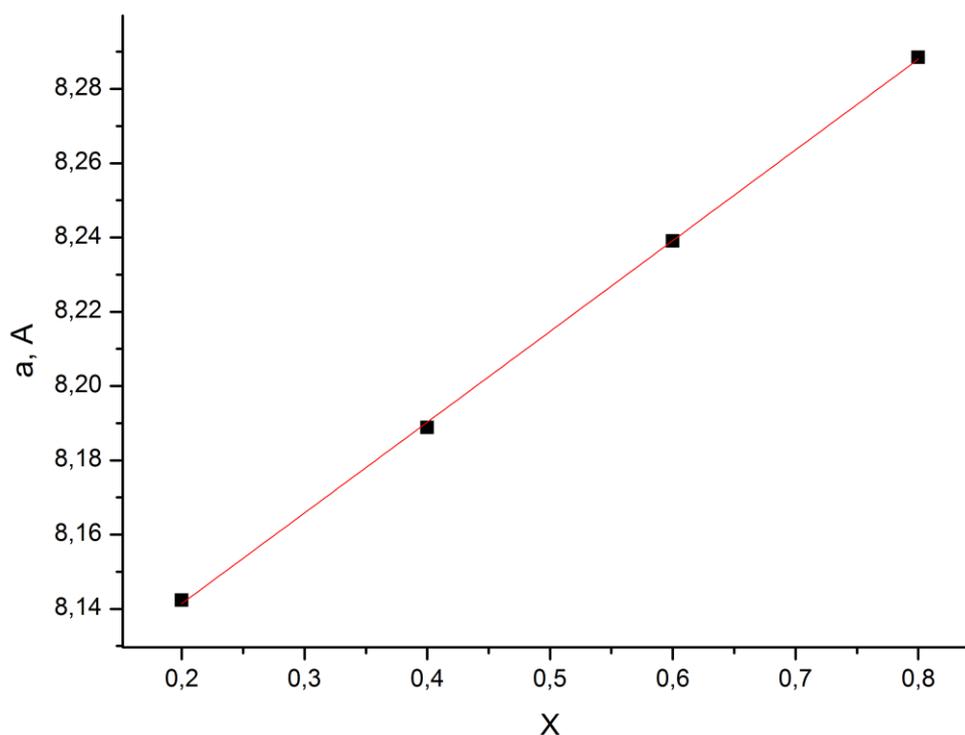
Параметры элементарной ячейки



X	A
0.05	8.2155
0.1	8.1921
0.5	8.1425
0.7	8.1152



X	A
0.2	8.14238
0.4	8.18887
0.6	8.23906
0.8	8.28854



Для наших образцов мы посчитали параметры элементарных ячеек, результаты занесли в таблицу, после чего построили график зависимости размеров ячейки от X. В случае с кобальтом, так как радиус его атома меньше, чем у цинка, то чем больше цинка замещено кобальтом, тем меньше параметры элементарной ячейки. Но так как у хрома радиус больше, чем у алюминия, значит, чем больше алюминия замещено хромом, тем больше параметры элементарной ячейки. Линейный характер зависимости параметров элементарной ячейки от мольной доли замещенного вещества показывает, что для данных систем выполняется закон Vegarda.

Выводы

1. Синтезированы образцы шпинели состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$, $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$.
2. Исследована зависимость параметра кристаллической решётки от количества допирующего агента.
3. Мы находим способ гидрокарбонатного соосаждения более эффективным, потому что он значительно проще других способов синтеза, пока проводится фильтрация раствора есть время на другие синтезы и их расчеты. *Гидроксиды очень быстро прокаливаются на газовой горелке и соединения образуются сразу. К тому же, данный способ синтеза не требует использования воздуходувной горелки.*
4. Научились синтезировать шпинели, а также проводить анализ полученных образцов по данным РФА.

Благодарности

*Жирову А.И. за мудрые советы;
Брылеву О.А. за помощь в интернете;
Григорьевой А.В. за доходчивые объяснения;
Трусову Л.А. за помощь с оборудованием.;
Дорофееву Сергею Геннадиевичу за обжиг тиглей в печи;
Татьяне Викторовне Филипповой за РФА;
Старшекурсникам за подсказки;
Работникам практикума за оказанную помощь.*

Советы на будущее

Использованная литература

- Интернет
- Работы предшественников
- Справочник химика (том третий)
- Гринвуд (химия элементов)