

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Отчёт по десятинедельному практикуму:

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

Выполнили:

Асландуков А.Н.
Архипин А.С.

Руководители:

Жиров А.И.
Григорьева А.В.
Брылёв О.А.
Трусов Л.А.

Москва 2014

Содержание:

1. Введение	3
1.1. Цели работы.....	3
1.2. Литературный обзор	3
2. Экспериментальная часть	4
2.1. Синтез замещенных шпинелей методом твердофазного спекания ..	4
2.2. Синтез замещенных шпинелей методом гидрокарбонатного осаждения.....	5
3. Исследование полученных образцов и анализ данных	6
3.1. Окраска образцов.....	6
3.2. Анализ РФА	7
4. Выводы.....	11
5. Благодарности	12
6. Список использованной литературы	13

Цели работы

Цели работы: синтез и исследование частично замещенной алюмоцинковой шпинели, в которой Zn^{2+} частично замещен на Ni^{2+} в разной степени. Наша шпинель имеет вид $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, где $x=0.1 ; 0.3 ; 0.5 ; 0.7 ; 0.9$.

Литературный обзор

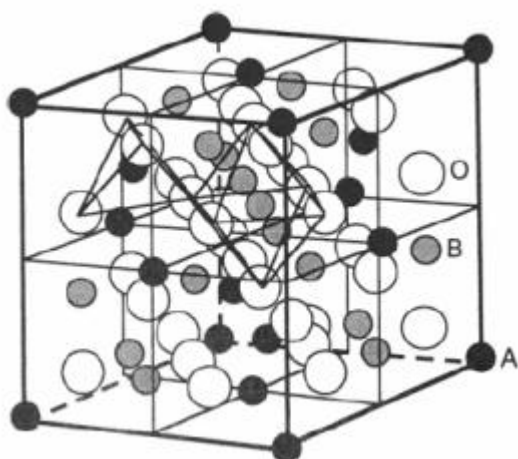
Шпинели - минералы класса сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 (где А - Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Be^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; В - Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} .) Название происходит от минерала $MgAl_2O_4$ – «*благородной шпинели*», форма которых напоминает шип, что на латинском звучит как *spina*.

Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В. Изоморфизм – способность атомов и ионов замещать друг друга в узлах кристаллической решетки.

Элементарная ячейка кристаллической решетки соответствует 8 формульным единицам шпинели. Элементарная ячейка включает 32 аниона O^{2-} , которые образуют плотнейшую шаровую упаковку с 64 тетраэдрическими (катионы занимают 8) и 32 октаэдрическими (катионы занимают 16) пустотами.

По характеру распределения катионов в тетраэдрических позициях выделяют шпинели:

- а) нормальные (8 тетраэдрических пустот занято катионами A^{2+} , 16 октаэдрических пустот - катионами B^{3+});
- б) обращенные (8 тетраэдрических пустот занято B^{3+} , 16 октаэдрических пустот – 8 A^{2+} и 8 B^{3+});
- с) промежуточные.



Структура шпинели

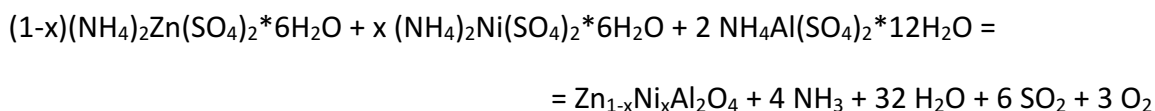
- анионы O^{2-}
- катионы B^{3+} в октаэдрических позициях
- катионы A^{2+} в тетраэдрических позициях

Экспериментальная часть

Синтез $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

Способ 1. Метод твердофазного спекания

Уравнение реакции синтеза



Расчеты:

Массы рассчитывали по реакции, ориентируясь на 1г продукта.

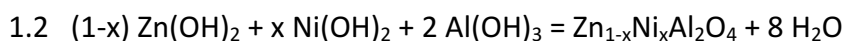
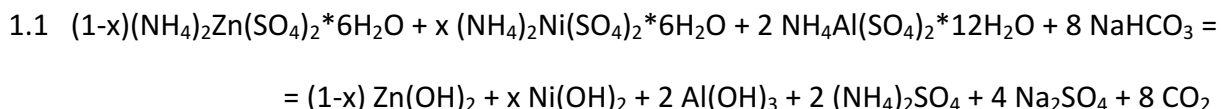
№	Шпинель	m $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	m $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	m $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
1	$Zn_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$	1.99	0.20	4.96
2	$Zn_{0.7}Ni_{0.3}Al_2O_4$	1.55	0.65	5.00
3	$Zn_{0.5}Ni_{0.5}Al_2O_4$	1.11	1.10	5.04
4	$Zn_{0.3}Ni_{0.7}Al_2O_4$	0.67	1.55	5.06
5	$Zn_{0.1}Ni_{0.9}Al_2O_4$	0.23	2.00	5.10

Ход работы:

1. Смесь шенитов никеля, цинка и алюмоаммонийных квасцов, в точно рассчитанном количестве, тщательно перетерли в ступке.
2. Затем прокалили гомогенную смесь в фарфоровом тигле над газовой горелкой под тягой до окончания выделения газов. При этом сначала смесь пенилась из-за большого количества выделяемых газов и кристаллизационной воды, а затем она затвердела.
3. После этого опять тщательно перетерли нашу смесь в ступке и поставили прокаливаться на воздуходувной горелке в алундовом тигле до полного выделения газов, окончание выделения которых определили с помощью смоченной универсальной индикаторной бумаги.
4. И, наконец, в третий раз тщательно перетерли наш образец в ступке и поставили в печь для высокотемпературного обжига на $900^{\circ}C$ и $1200^{\circ}C$.
5. Выходы по данному методу составили 83-91%.

Способ 2. Метод гидрокарбонатного осаждения

Уравнение реакции синтеза



Расчеты:

Массы рассчитывали по реакции, ориентируясь на 0.5г продукта. Согласно эмперическим данным, нужен 20%-избыток гидрокарбоната натрия, поэтому массу NaHCO_3 указываем уже с учетом этого избытка.

№	Шпинель	m $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	m $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	m $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	m NaHCO_3
1	$\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$	1.00	0.1	2.48	0.923
2	$\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$	0.775	0.325	2.50	0.927
3	$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	0.555	0.55	2.52	0.934
4	$\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$	0.335	0.775	2.53	0.938
5	$\text{Zn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$	0.23	1.00	2.55	0.942

Ход работы

1. Смесь шенитов никеля, цинка и алюмоаммонийных квасцов, в точно рассчитанном количестве, перетерли в ступке.
2. В стакан с 1л горячей воды, добавили растертую смесь, затем понемногу добавляли гидрокарбонат натрия, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Наблюдалось помутнение раствора. pH раствора был слабощелочной.
3. После осаждения вещества провели декантацию. Затем нагрели дистиллированную воду, долили ее в стакан с нашим веществом. Провели декантацию раствора 6-7 раз, до практически полного удаления сульфат-ионов из раствора. Наличие сульфат-ионов регистрировали при помощи раствора хлорида бария.
4. Отфильтровали раствор. Высушили фильтрат в сушильном шкафу.
5. Перетерли высушенный фильтрат в ступке и прокалили в фарфоровом тигле над газовой горелкой до окончания изменения окраски вещества и выделения газов.
6. Снова перетерли в ступке наш образец и поставили на обжиг в печь на 900°C и 1200°C .
7. Выходы по данному методу составили 71-79%.

Исследование полученных образцов и анализ данных

Окраска образцов

В процессе исследования сравнивалась окраска образцов с разной степенью замещения. Ниже приведены цвета полученных нами соединений методом твердофазного спекания.

$\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$	
$\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$	
$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	
$\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$	
$\text{Zn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$	



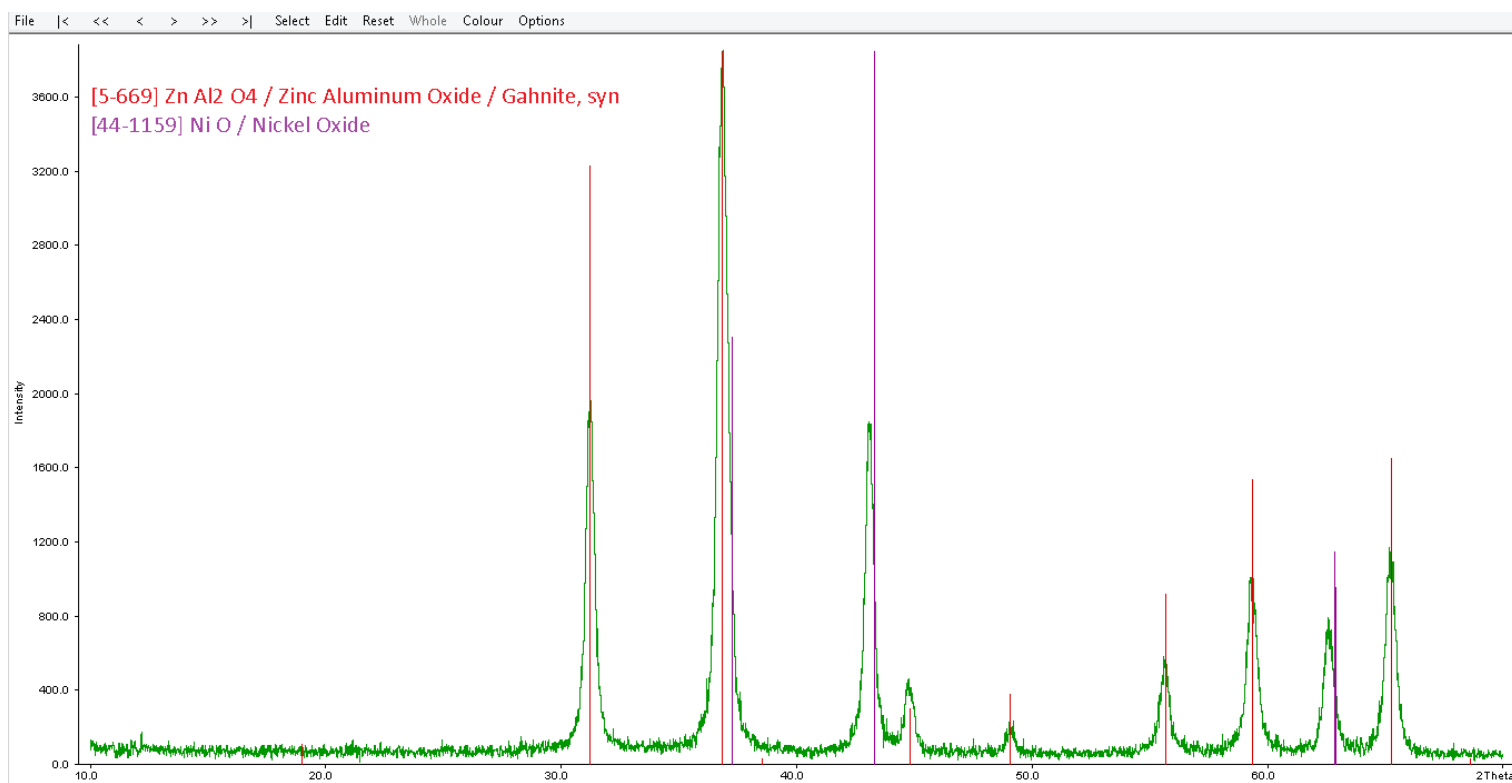
По цвету образца можно определить степень замещённости: чем зеленее образец, тем больше доля Ni^{2+} в образце. Как видно, для наших образцов эта тенденция выполняется.

Анализ РФА

Все данные были получены с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) и обработаны в программе STOE Win XPOW Version 1.06. Суть метода РФА заключается в том, что кристаллографические плоскости образца представляют собой дифракционные решётки, на которых могут дифрагировать лучи рентгеновского излучения. В конечном виде результат анализа образцов представлен на дифрактограммах, которые мы и будем анализировать.

В наших образцах, где $\chi(\text{Zn}^{2+}) > \chi(\text{Ni}^{2+})$ мы можем наблюдать частично замещённую алюмоцинковую шпинель (ZnAl_2O_4) и замещённый оксид цинка ($\text{Zn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}$), исходя из сдвигов пиков на дифрактограмме. В образцах, где $\chi(\text{Zn}^{2+}) = \chi(\text{Ni}^{2+})$ наблюдаются частично замещённая алюмоцинковая шпинель (ZnAl_2O_4) и остаток оксида никеля (NiO). И в образцах, где $\chi(\text{Zn}^{2+}) < \chi(\text{Ni}^{2+})$ наблюдаются частично замещённая алюмоникелевая шпинель (NiAl_2O_4) и остаток оксида никеля (NiO). Остатки оксидов цинка (ZnO) и никеля (NiO) являются следствием недостатка алюмоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в приготовлении исходных смесей.

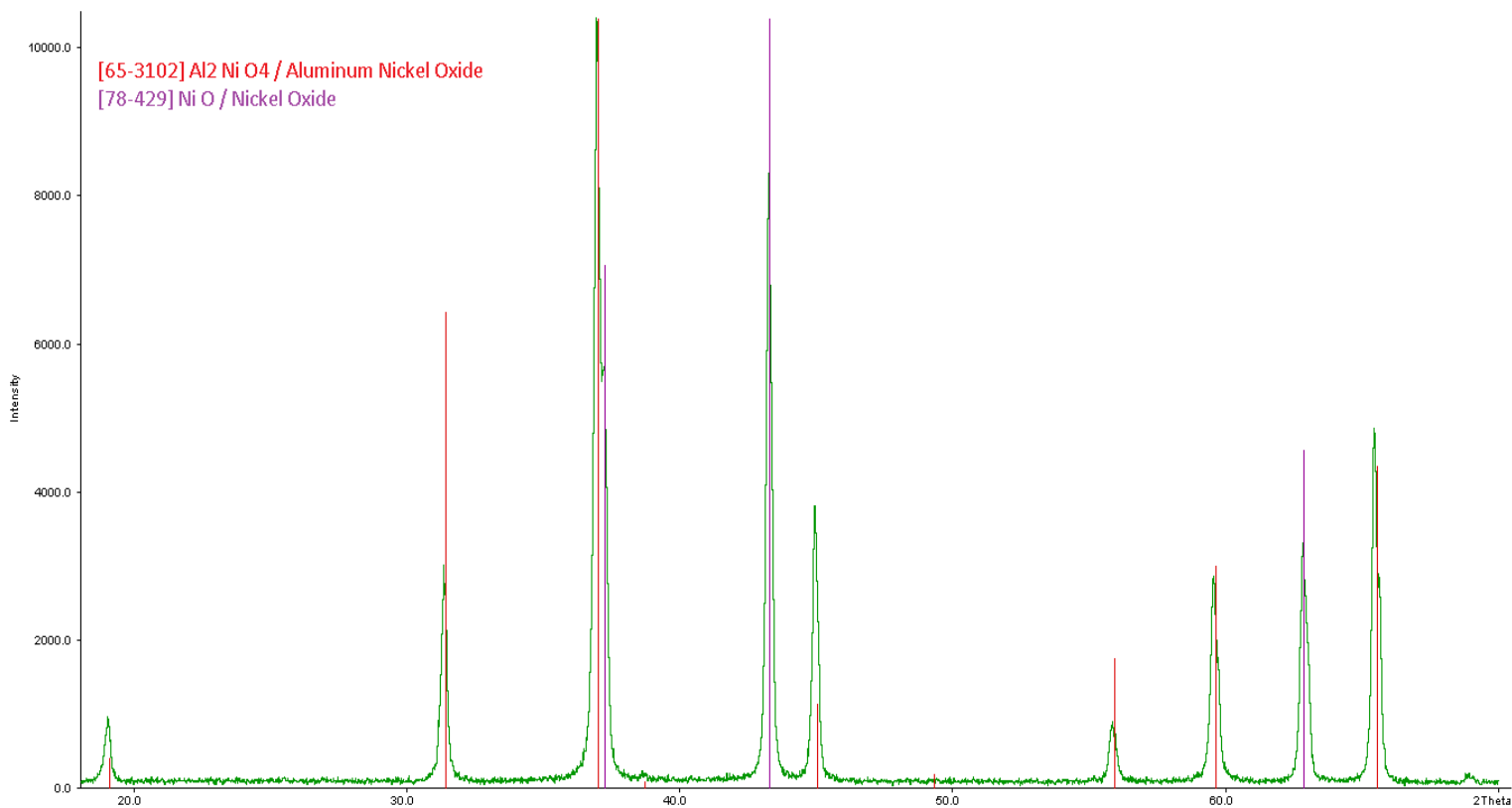
Пример РФА для метода гидрокарбонатного осаждения



$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$

$A=8,0839(17)\text{\AA}$ 1200°C

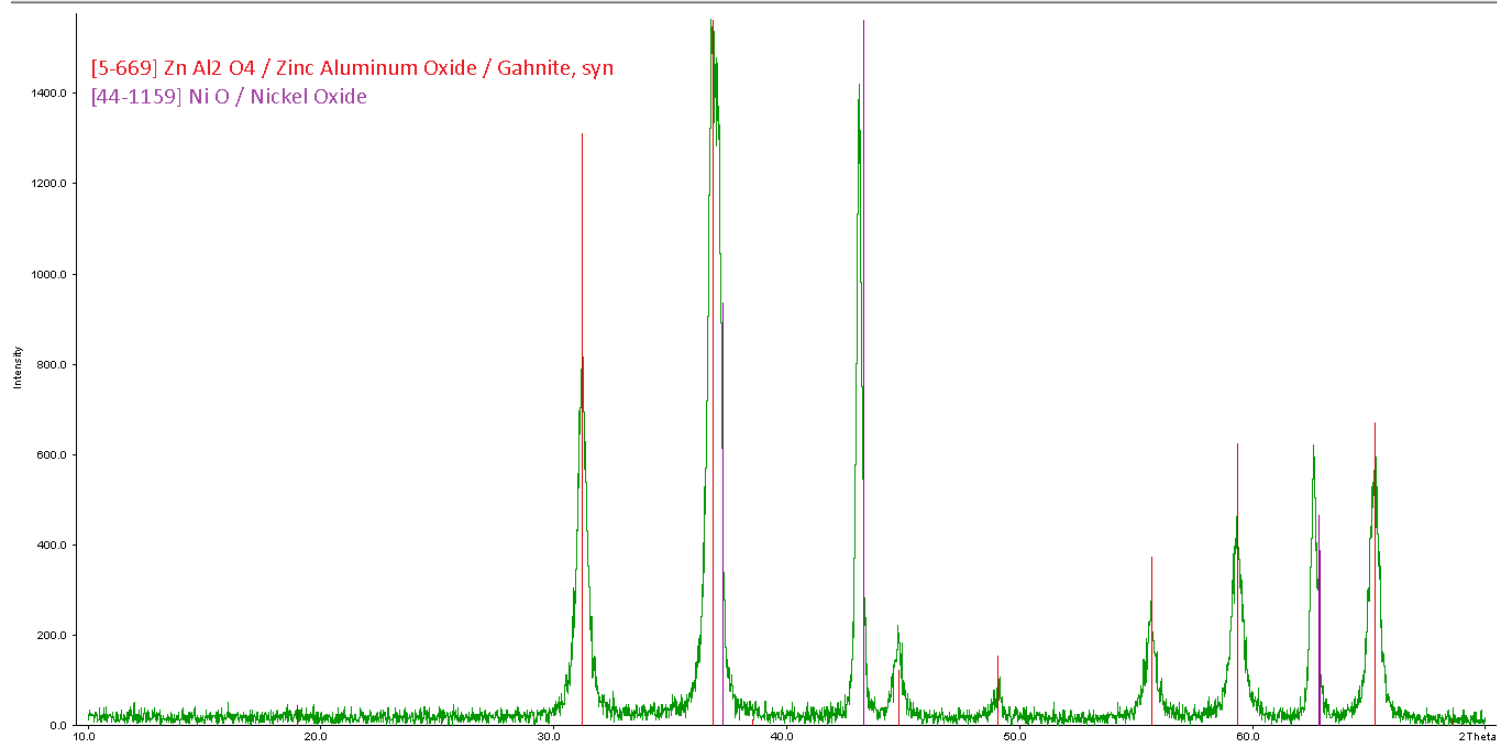
Некоторые примеры РФА для метода твердофазного спекания



Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al₂O₄

A=8,0598(9)Å

1200°C



Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al₂O₄

A=8,0865(21) Å

900°C

Для всех образцов были посчитаны параметры кристаллической решётки

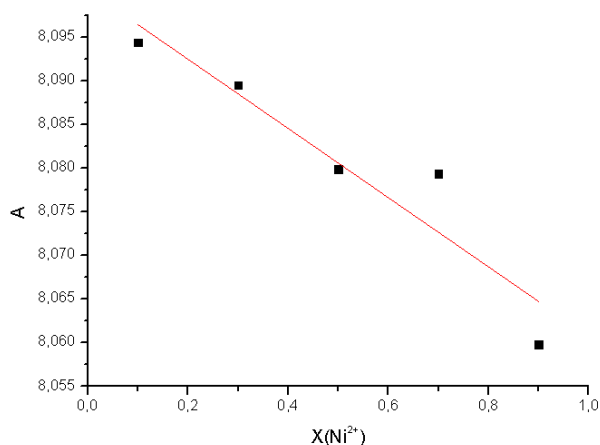
Параметры кристаллической решётки для метода твердофазного спекания.

Образец	Параметр кристаллической решётки, Å	Температура, °C
$Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$	8,096(4)	900
$Zn_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$	8,091(3)	900
$Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$	8,0865(21)	900
$Zn_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$	8,067(7)	900
$Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$	8,066(7)	900
$Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$	8,0944(8)	1200
$Zn_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$	8,0895(4)	1200
$Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$	8,0799(11)	1200
$Zn_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$	8,0794(18)	1200
$Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$	8,0598(9)	1200

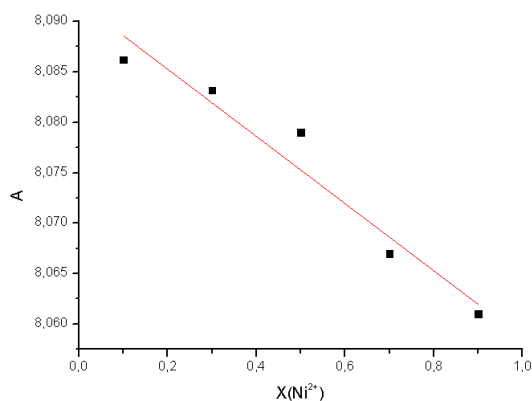
Параметры кристаллической решётки для метода гидрокарбонатного осаждения.

Образец	Параметр кристаллической решётки, Å	Температура, °C
$Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$	8,0862(3)	900
$Zn_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$	8,0832(11)	900
$Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$	8,079(3)	900
$Zn_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$	8,067(3)	900
$Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$	8,061(7)	900
$Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$	8,098(4)	1200
$Zn_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$	8,091(3)	1200
$Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$	8,0839(17)	1200
$Zn_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$	8,075(1)	1200
$Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$	8,049(8)	1200

Правило Вегарда — аппроксимированное эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решётки твёрдого раствора и концентрацией отдельных его элементов. Мы проверили, выполняется ли он для наших образцов. Для этого построили прямую (с помощью метода наименьших квадратов) на графике зависимости молярной концентрации Ni^{2+} от параметра кристаллической решетки в программе OriginPro 8.1.



Данные приведены для образцов, полученных методом твёрдофазного спекания при температуре 1200°C. Можно сделать вывод, что наши образцы удовлетворяют правилу Вегарда с некоторой точностью.



Данные приведены для образцов, полученных методом гидрокарбонатного осаждения при температуре 900°C. Можно сделать вывод, что наши образцы удовлетворяют правилу Вегарда с некоторой точностью.

Выводы:

- ✓ В ходе практикума мы обучились основам работы в лаборатории.
- ✓ Синтезировали 10 образцов методом твёрдофазного спекания и гидрокарбонатного осаждения. Выход в случае твёрдофазного спекания существенно выше.
- ✓ Все образцы, синтезированные в ходе 10-тинедельного практикума, соответствуют теоретическим данным.
 - При увеличении доли Ni^{2+} образец становится зеленее.
 - Экспериментально доказали, что при увеличении доли Ni^{2+} в образце параметр кристаллической решётки уменьшается.
 - Проверили выполнение правила Вегарда.
 - Степень замещения Ni^{2+} больше после обжига на 1200°C по сравнению с обжигом на 900°C .
- ✓ Освоили навыки работы с программами OriginPro 8.1 и WinXPOW 1.06.

Благодарности

Большое спасибо хотелось бы сказать

за неоценимую помощь при работе в лаборатории:

- Жирову Александру Ивановичу
- Григорьевой Анастасии Вадимовне
- Брылёву Олегу Александровичу
- Трусову Льву Артёмовичу
- Дорофееву Сергею Геннадьевичу
- Береговой Галине Давыдовне

за огромную помощь в анализе данных РФА и разъяснение многих теоретических вопросов:

- Елисееву Артему

Список использованной литературы

1. Н.Гринвуд, А.Эрншо. Химия элементов. Том 1. Москва «БИНОМ. Лаборатория знаний» 2010 г.
2. А. Вест. Химия твердого тела (под редакцией Ю.Д. Третьякова). Москва «Мир» 1988 г.
3. Справочник химика (т.3) М: Химия, 1965 г.
4. Д.О.Чаркин, А.И.Баранов, П.С.Бердоносков Методическая разработка к практикуму "НАЧАЛА ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА" Москва 2007 г.
5. Отчеты старшекурсников