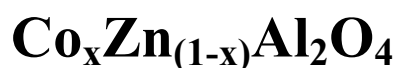


Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

Отчёт по десятинедельному практикуму:
Синтез Тенаровой сини и соединений состава



Работу выполнили:
студенты 1 курса ФНМ Юрманова Е., Подлесный А.
Научные руководители:
Брылёв О.А., Жиров А.И., Трусов Л.А., Григорьева А.В.



Москва, 2015

Оглавление

1. Введение. Литературный обзор	3-5
2. Цели и задачи работы	6
3. Синтез прекурсоров	7
4. Синтез целевых продуктов	
4.1. Метод первый	8-9
4.2. Метод второй	10-11
5. Результаты и выводы	12-17
6. Благодарности	18
7. Список использованной литературы	19-20

Введение. Тенарова синь в литературе.

Тенарова синь, она же кобальтовая синь или кобальтовый ультрамарин, – это двойной оксид кобальта-алюминия состава CoAl_2O_4 .



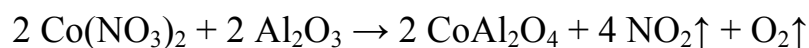
Она используется в качестве синего красителя, как масляная и акварельная краски, индикатор влажности, материал для электрических и магнитных инструментов, в тонкоплёночной технологии^[1].

Своё название Тенарова синь получила по имени французского химика



Луи Жака Тенара, предложившего реакцию образования этого оксида для обнаружения алюминия в минералах по синей окраске, которую даёт прокаливание оксида алюминия, смоченного

несколькими каплями водного раствора нитрата кобальта^[2].



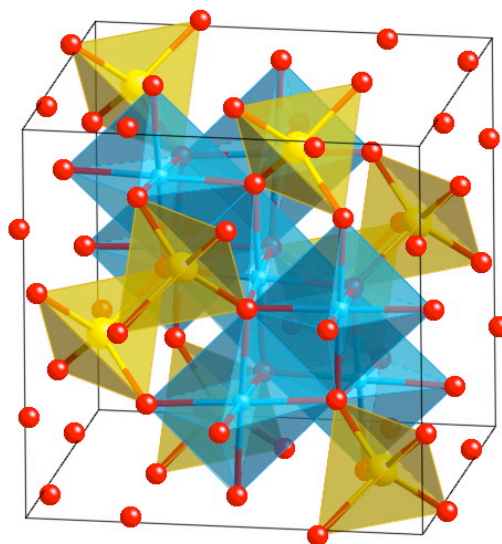
Неорганические красители, используемые в пластике, стёклах, керамике часто основаны на переходных металлах. В частности, многие из них имеют структуру шпинели, так как для них необходимы термическая устойчивость (при температурах обжига стекла), низкая реакционная способность в отношении расплавленного стекла и, естественно, яркая

окраска. Ранее использовались красители микроразмеров; в последнее же время большее внимание уделяется красителям из наноразмерных частиц, так как большая площадь поверхности, которую они дают, обеспечивает более равномерное покрытие или лучшее смешивание со стёклами, в красках.

Практически все известные синие красители, используемые для керамики, в качестве хромофора несут в себе ион Co^{2+} . Это Co_2SiO_4 , $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$, шпинели CoAl_2O_4 , Co_2SnO_4 , $(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$. О двух из них пойдёт речь в данной работе^[3].

Структура. Шпинели – это класс смешанных оксидов (системы твёрдых растворов) с общей формулой AB_2O_4 , где А – двухзарядный катион переходного металла, в нашем случае – кобальта и (или) цинка, а В – трёхзарядный катион, в нашем случае – алюминия.

В основе структуры шпинели лежит гранецентрированная кубическая кристаллическая решётка, элементарная ячейка которой включает 32 аниона кислорода, которые образуют плотнейшую кубическую упаковку с тетраэдрическими (4 кислорода в



окружении) и октаэдрическими (6 кислорода в окружении) пустоты. При этом 1/8 часть (8/64) тетраэдрических пустот заполнена катионами Co^{2+} или Zn^{2+} , а 1/2 часть (16/32) октаэдрических – катионами Al^{3+} . Al^{3+} не имеет d-

электронов и поэтому также не имеет значения, в какую позицию он встанет: в тетраэдрическую или октаэдрическую. Напротив, Co^{2+} имеет 7d-электронов, эти ионы займут тетраэдрическое окружение, т. к. в таком положении он имеет меньшую энергию, чем в октаэдрическом окружении.

Свойства. Шпинели кристаллизуются в кубической сингонии, образуя главным образом октаэдрические кристаллы^[4]. У сложных оксидов со структурой шпинели наблюдается высокая твердость, отсутствует спайность, они химически и термически устойчивы. Характерны высокотемпературные условия образования. Большинство их устойчиво и сохраняется в россыпях.^[5]



Насыщенный цвет шпинели объясняется присутствием Co, который является переходным металлом и, следовательно, может иметь переходы между d-орбиталями (d-d переходы).

Энергии d-d переходов зависят от свойств окружения иона. В октаэдрическом окружении d-оболочки могут смешиваться с p-оболочкой из-за тепловых колебаний, вследствие чего переходы становятся разрешенными, но мало интенсивными. В тетраэдрической координации интенсивность полос поглощения становится выше.^[6]

Цели и задачи

Цель работы: синтез шпинелей состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ различными методами. Наблюдение зависимости интенсивности окраски от соотношения ионов Co и Zn в кристаллической решётке и исследование истинности полученных шпинелей методом рентгенофазового анализа.

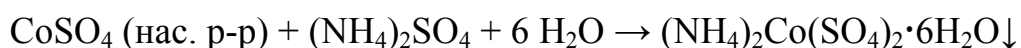
Задачи, поставленные перед нами:

- Получение Тенаровой сини CoAl_2O_4 ;
- Получение шпинелей состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ с различной величиной x двумя различными методами:
 - Спекание сульфатов $(\text{NH}_4)_2\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 - Гидрокарбонатное соосаждение;
- Исследовать истинность полученных шпинелей методом рентгенофазового анализа методом сравнения с базами данных, исследовать зависимости параметров решетки от концентрации выбранного элемента;
- Выявить наиболее оптимальный способ получения чистых шпинелей;
- Исследование зависимости изменения окраски от концентрации хромофора в решётке.

Синтез прекурсоров

Нами был самостоятельно синтезирован кобальтаммонийный шенит $(\text{NH}_4)_2\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для этого мы приготовили насыщенный раствор CoSO_4 , в который затем добавлялся раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. После в кристаллизаторе при перемешивании производилось осаждение розовых частиц шенита.

Уравнение химической реакции для данного процесса:



Вещество	Масса, г
$(\text{NH}_4)_2\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	33,58
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	23,89
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	11,22

Синтез целевых продуктов

Метод 1: Спекание сульфатов

В качестве прекурсоров для данного синтеза использовались:

- кобальтаммонийный шенит



- цинкаммонийный шенит



- алюмоаммонийные квасцы



Порошки прекурсоров были перемешаны и аккуратно перетёрты, так, чтобы не началось растворение в воде из кристаллогидрата.



Формула шпинели	Масса $(\text{NH}_4)_2\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	Масса $(\text{NH}_4)_2\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	Масса $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, г
CoAl_2O_4	1,12	—	2,56
$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,11	0,99	2,48
$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,22	0,88	2,49
$\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,327	0,77	2,50
$\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,44	0,67	2,51
$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,549	0,557	2,52
$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,66	0,447	2,525

$\text{Co}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,83	0,28	2,54
---	------	------	------

Расчёты были проведены на 0,5 г конечного продукта.

Эта смесь была дважды подвергнута обжигу на горелках: вначале на газовой, затем на воздуходувной. Продукты обжигов имели пористую структуру вследствие выделения газа (NH_3 и SO_2) и окраску различных оттенков фиалкового цвета.



Эти продукты перетирались и были отправлены на дальнейший обжиг в печь: вначале на 900°C , затем на 1200°C .

Заметим, что регулярные перетирания смесей и продуктов необходимы для гомогенизации смеси. Реакция в смеси с недостаточной гомогенизацией будет идти значительно медленнее, т.к. будет осложнена диффузия непрореагировавшего вещества через слой прореагировавшего.

Метод 2: Гидрокарбонатное соосаждение

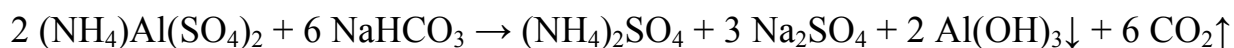
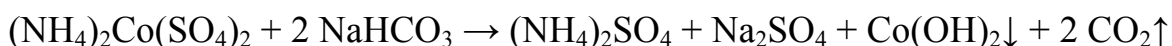
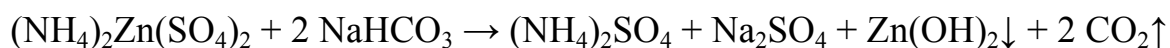
В качестве исходных веществ были взяты:.

- кобальтаммонийный шенит $(\text{NH}_4)_2\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- цинкаммонийный шенит $(\text{NH}_4)_2\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- алюмоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- гидрокарбонат натрия NaHCO_3

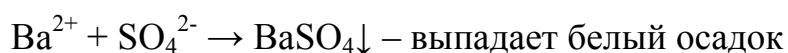
Формула шпинели	Масса $(\text{NH}_4)_2\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	Масса $(\text{NH}_4)_2\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	Масса $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, г	Масса NaHCO_3
$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,11	0,99	2,48	1,84
$\text{Co}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,83	0,28	2,54	1,88

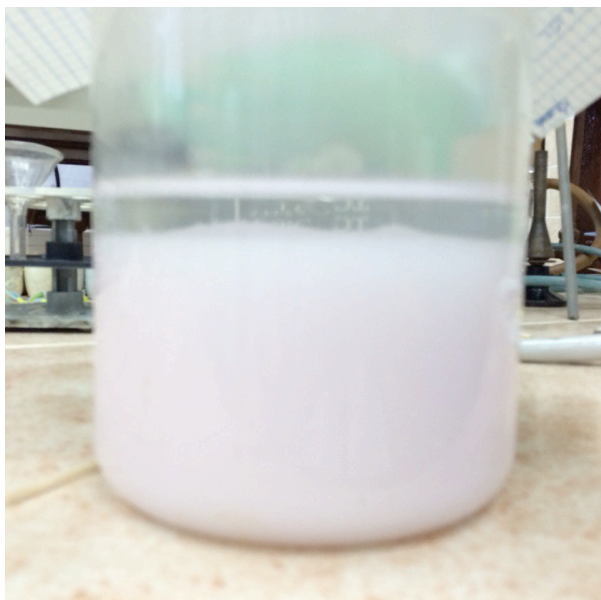
Расчёты были проведены на 0,5 г конечного продукта.

Порошки прекурсоров были аккуратно перемешаны и залиты в кипящую воду, перемешиваемую на магнитной мешалке. При этом выделялся газ (CO_2).



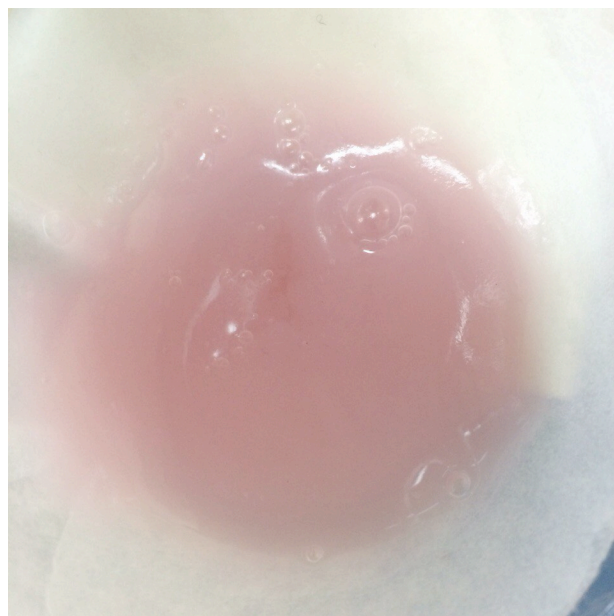
Полученный раствор розового цвета разной степени насыщенности был подвержен очистке методом декантации. Для качественной реакции на сульфат-ионы (и, возможно, карбонат-ионы, если гидрокарбонат натрия был взят в избытке) использовался раствор хлорида бария.



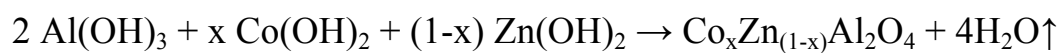


Прошедший декантацию осадок фильтровался на бумажном фильтре.

Оставшаяся после фильтрования вязкая масса оставлялась в сушильном шкафу (температура около 100°C), чтобы оставшаяся вода испарилась. Образовывалось сухое вещество, которое затем перетиралось, обжигалось на



газовой горелке и, как и в предыдущем случае, отправлялось на обжиг на двух температурах.



Результаты и выводы

Рентгенофазовый анализ.

Кристалл можно приближенно рассматривать как дифракционную решетку, на которой могут дифрагировать рентгеновские лучи. Каждое вещество дает свою, неповторимую дифракционную картину, позволяющую, сравнивая полученные результаты с эталоном, установить, какие вещества присутствуют в образце, провести его фазовый анализ.

Полученная при действии рентгеновского излучения на смесь различных кристаллических веществ дифракционная картина будет являться комбинацией из дифракционных картин веществ, содержащихся в образце. С помощью сопоставления рентгенограммы образца с эталоном становится возможным выявление примеси (к примеру, примеси непрореагировавшего оксида в полученной шпинели или плохо закристаллизованное вещество).

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных методом твердофазного синтеза, проводился в камере Гинье (медный антикатод, 1.541 Å). Данные РФА обрабатывали в программе WinXrow. Для каждого образца был построен график, определено положение пиков и параметры элементарной ячейки.

При сравнении рентгенограмм образцов, обожженных в печи, выяснилось, что образцы, обожженные при 900°C, содержали пик, отличающийся по форме и интенсивности от соответствующего пика на рентгенограммах образцов, обожжённых при температуре 1200°C (рисунки 1.1 и 1.2).

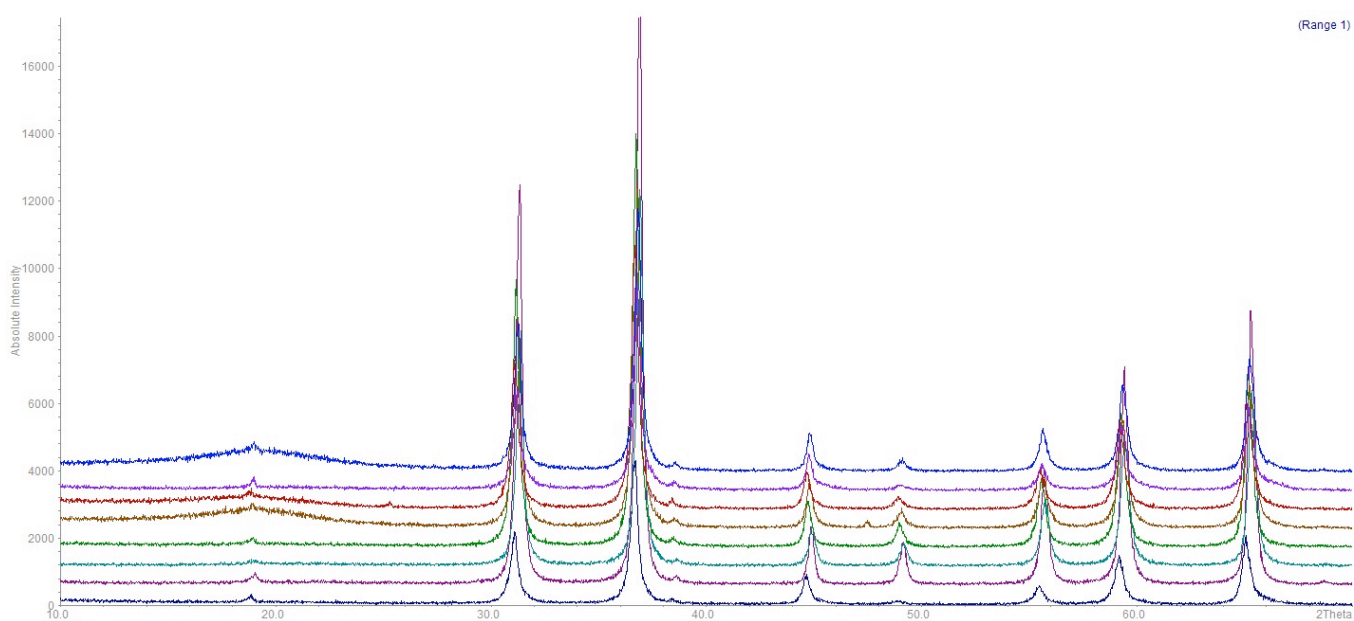


Рисунок 1.1

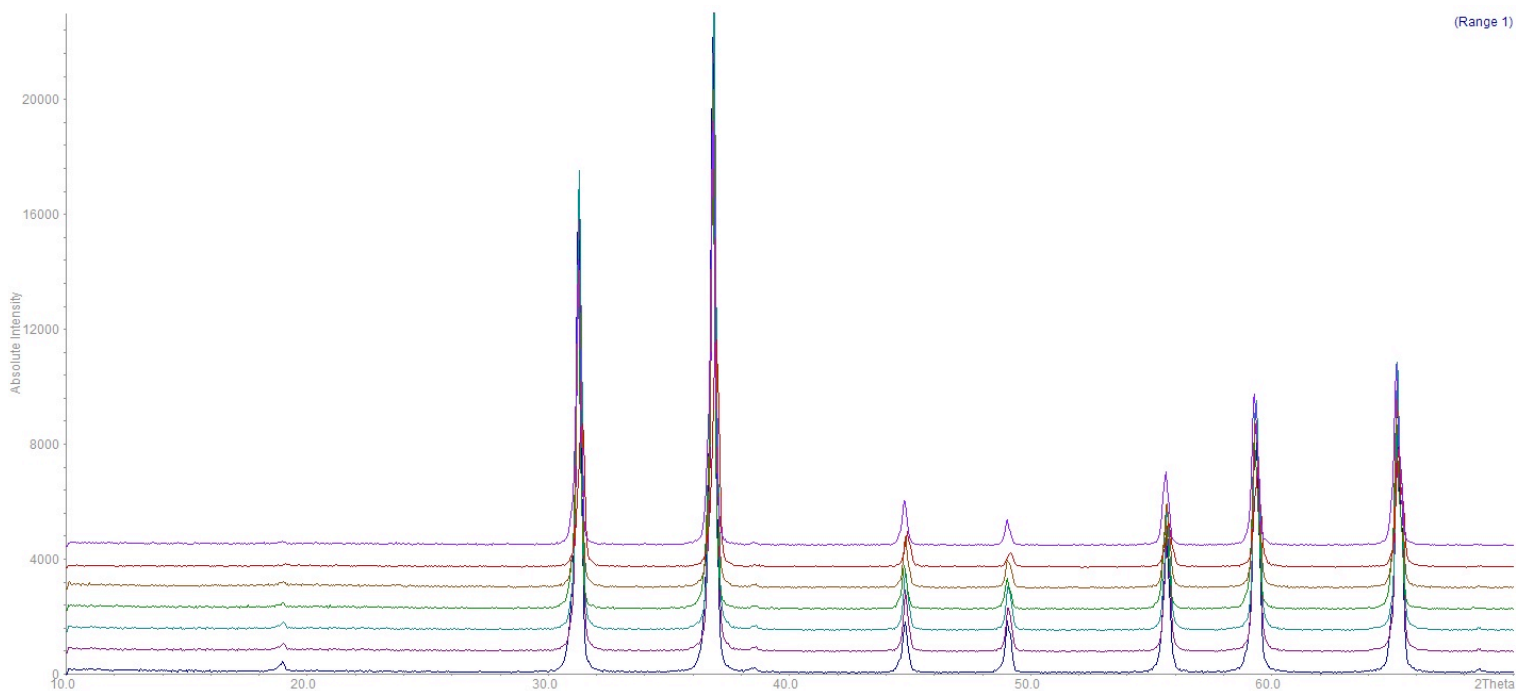


Рисунок 1.2

При сравнении образца с эталоном выяснилось, что данный пик на данной рентгенограмме показывает не наличие примеси (к примеру, непрореагировавшего оксида), а аморфное гало – плохо закристаллизованный образец (аморфное вещество) (рисунок 1.3).

При нагреве до 1200°C из образцов, содержащих как кристаллическую, так и аморфную фазы, образуются хорошо закристаллизованные образцы, рентгенограммы которых близки к эталонным (рисунок 1.4).

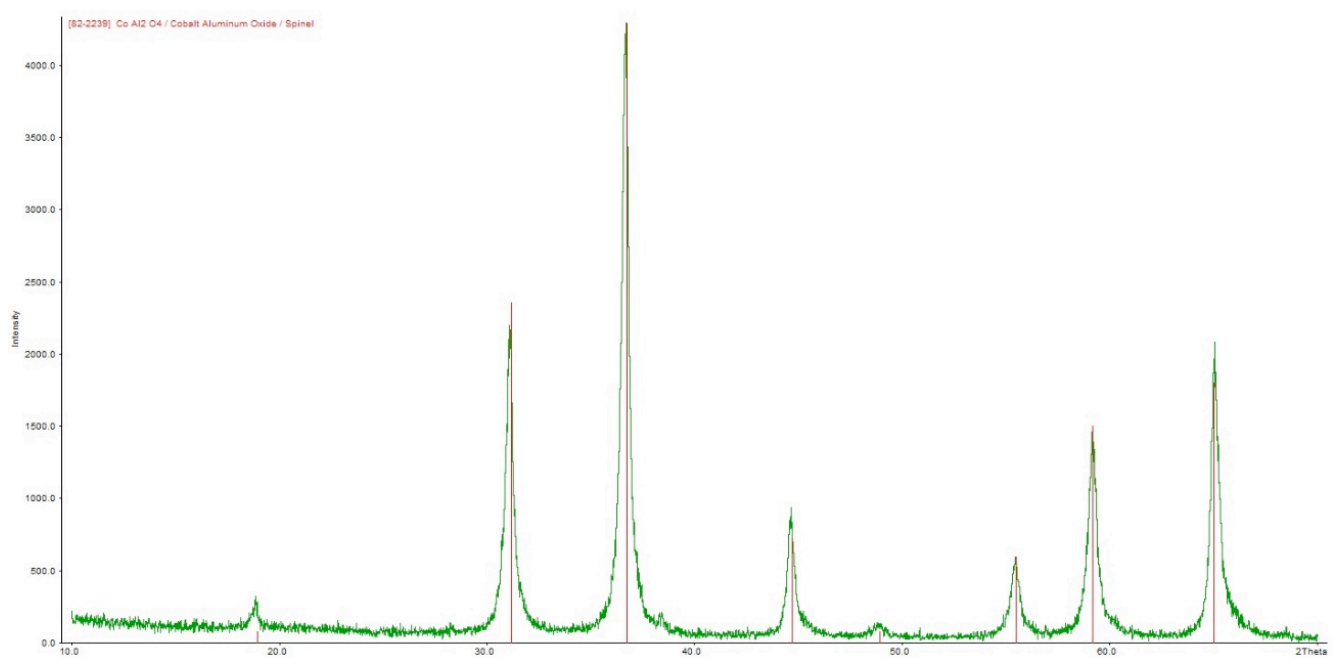


Рисунок 1.3

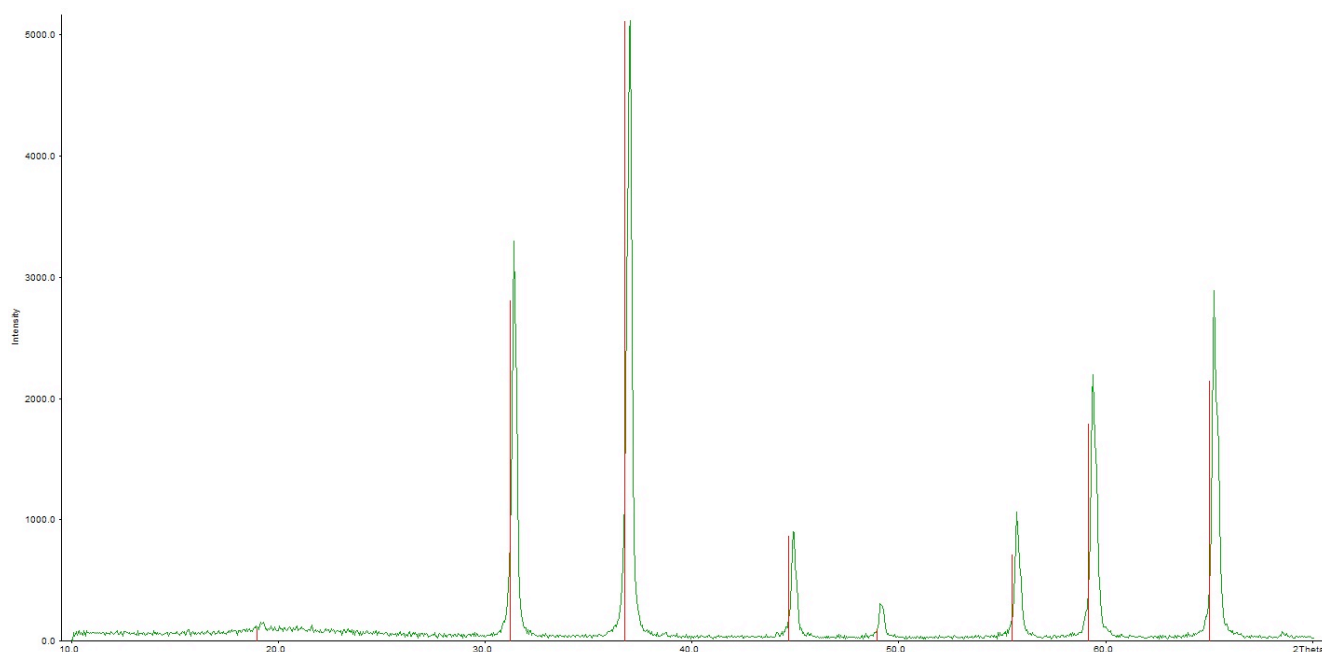
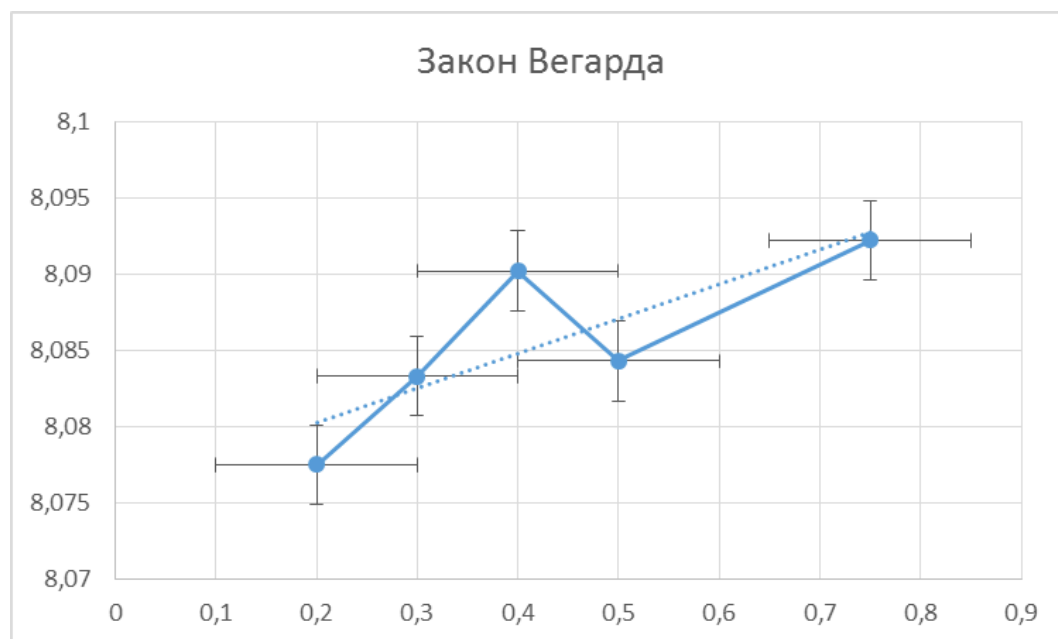


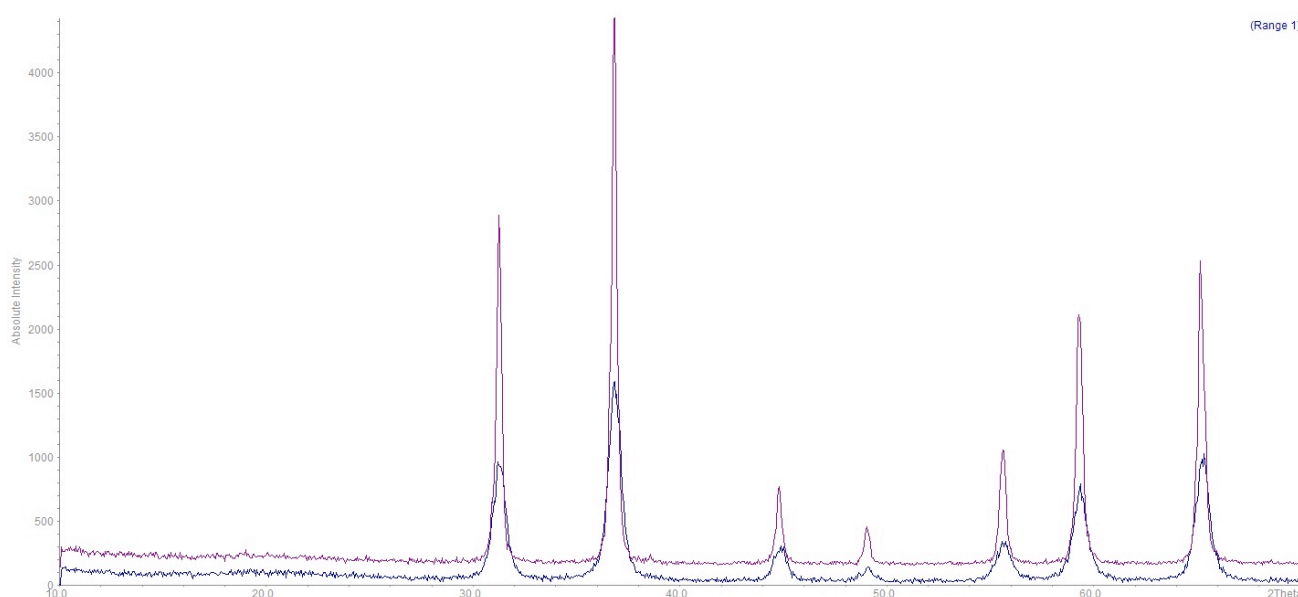
Рисунок 1.4

Из этого следует, что для получения качественного, хорошо закристаллизованного образца шпинели состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ важно выдерживать высокотемпературный режим.

Для данных образцов закон Вегарда выполняется: с увеличением концентрации кобальта увеличивается параметр кристаллической решётки, и с некоторой погрешностью все точки попадают на прямую.



Рентгенофазовый анализ образца $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученного методом гидрокарбонатного соосаждения показал, что уже при спекании при температуре в 900°C получается хорошо закристаллизованный образец, из чего следует, что метод гидрокарбонатного соосаждения позволяет при меньших энергетических затратах получить хорошо закристаллизованный образец.



Образец $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ при температурах 900°C и 1200°C (синий и фиолетовый соответственно)

Цвет

При повышении концентрации хромофора интенсивность окраски повышается. Так, на данной фотографии слева находится образец с $x = 0,75$, справа $x = 0,1$.



Вывод

- 1) Были синтезированы шпинели состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$
- 2) Приобретены навыки слаженной командной работы в лаборатории
- 3) Проработан литературный материал, связанный с темой нашего исследования
- 4) Получены навыки обработки результатов рентгенофазового анализа с помощью программы WinXPow
- 5) Истинность шпинелей подтверждена с помощью использования закона Вегарда и сравнения шпинелей с эталонными образцами
- 6) Экспериментально подтверждено, что окраска усиливается по мере увеличения количества кобальта.
- 7) Был выявлен наиболее оптимальный способ получения шпинелей.

Благодарности

- Жирову Александру Ивановичу;
- Брылёву Олегу Александровичу;
- Трусову Льву Артёмовичу;
- Григорьевой Анастасии Вадимовне;
- Береговой Галине Давыдовне;
- Смирнову Евгению Васильевичу;
- Лебедеву Василию Александровичу;
- Авторам работ прошлых лет, выполнявшим аналогичные синтезы.

Список литературы

- [1] Cobalt Aluminate (CoAl_2O_4) Derived from Co-Al-TEA Complex and Its Dielectric Behaviors (S. Ummartyotin, S. Sangnern, A. Kaewvilai, N. Koonsaeng, H. Manuspiya, and A. Laobuthee, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand, Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand, The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand)
- [2] Химия в историях (www.quickly-remont.ru)
- [3] Synthesis of Nanoscale CoAl_2O_4 Pigments (Mildred Lau, University of Alberta, Edmonton, Canada)
- [4] Энциклопедия ximuk.ru
- [5] Шпинель. Структура шпинели (Косенко М.М., Кубанский государственный университет)
- [6] Исследование центров окраски переходными элементами термостойких оксидных стёкол с целью разработки зелёных светофильтров (Богомолова Л.Д., Жачкин В.А., Павлушкина Т.К., Тарасова В.В., Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова и Московский государственный областной университет ОАО «Институт стекла»)

- Коррелированные электроны, или о чем умалчивают учебники по зонной теории (А.Н. Рубцов, физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова)
- Синтез шпинелей состава $Zn_{(1-x)}Co_xAl_2O_4$, $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$, $ZnNi_xAl_{(2-x)}O_4$ (Белич Н.А., Гордеева А.С., Лазарева Е., Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова)
- Синтез соединений на основе оксидов цинка, кобальта, алюминия $ZnO-CoO-Al_2O_3$ (Макаева С., Маркелова А., Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова)