

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму:

Синтез шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ и $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$

Работу выполнили:

Студенты 1 курса

Абрамович Максим

Кендин Михаил

Научные руководители:

Брылёв О.А.

Григорьева А.В.

Жиров А.И.

Трусов Л.А.

Москва, 2016

Оглавление

Введение	3
Цели работы	4
Экспериментальная часть	5
Получение прекурсоров	5
Получение шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$	6
Получение шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$	7
Шпинели состава $Zn_{1-x}Co_xAl_{2-y}Cr_yO_4$	8
Результаты	9
Выводы	15
Литература:	15

Введение

Шпинели – класс соединений сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 или $A(A, B)O_4$, где A – двухзарядный катион; B – трехзарядный катион. Они представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов A и B .

Структура шпинели характерна для большого количества минералов, в том числе и промышленно важных, таких как магнетит Fe_3O_4 и хромит $FeCr_2O_4$. Кроме того, синтетические шпинели широко используются в технике в качестве красителей для керамики и для изготовления лазеров.

Структура: кристалл нормальной шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены 32 аниона кислорода, образующих трёхслойную кубическую ПШУ с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами A занято 8) и 32 октаэдрическими пустотами (катионами B занято 16). То есть, на элементарную ячейку приходится 8 формульных единиц. Каждый анион окружен одним A - и тремя B -катионами.

По характеру распределения катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях выделяют шпинели:

- нормальные: $MgAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров – катионами B^{3+});
- обращенные: Fe_3O_4 , $MgFe_2O_4$, Fe_2TiO_4 (8 тетраэдров занято катионами B^{3+} , 16 октаэдров – 8 B^{3+} и 8 A^{2+} . Катионы B^{3+} и A^{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно).

Большинство шпинелей, содержащие ионы d -элементов (Fe , Co , Ni , Cr и т.д.) имеют окраску. Это вызвано тем, что в окружении анионами (в данном случае существуют тетраэдрические и октаэдрические окружения) происходит расщепление d -подуровня по энергиям. Энергетический зазор называется энергией расщепления, и в большинстве случаев эта энергия равна энергии кванта видимого света. На этой длине волны происходит поглощение света. Это и вызывает окраску. Более точно данное явление описывается теорией кристаллического поля.

Цели работы

- Получить шпинели состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ и $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$
- Исследовать полученные шпинели методом рентгенофазового анализа
- По результатам рентгенофазового анализа:
 1. Доказать гомогенность системы и существование твердого раствора замещения
 2. Определить область существования твердых растворов
 3. Определить параметры решетки шпинели
 4. Установить зависимость значений параметров решетки от концентрации примеси и проверить соответствие закону Вегарда

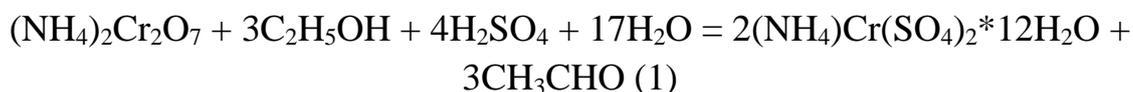
Экспериментальная часть

Существует несколько методик получения шпинелей. Наиболее примитивной является сплавление соответствующих оксидов в стехиометрическом соотношении. Однако в условиях практикума данная методика является неприменимой ввиду тугоплавкости используемых оксидов (так, температура плавления оксида алюминия составляет около 1800 градусов по Цельсию). Согласно правилу Таммана, для протекания твердофазной реакции необходима температура не менее 75% от температуры плавления твердых реагентов. В противном случае, образование шпинели кинетически затруднено, т.е. низка скорость протекания реакции. Поэтому практически имеют большее значение методики, в которых образование шпинелей возможно при более низких температурах.

Для выполнения данной работы была выбрана методика «сухого» синтеза, в качестве прекурсоров использовались цинк-аммониевый шенит $((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, кобальт-аммониевый шенит $((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, алюмоаммониевые квасцы $((\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ и хром-аммониевые квасцы $((\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$. Выбор в пользу «сухого» метода был сделан, потому что данный метод требует меньше времени, чем другие методики, например, синтез из оксалатов или гидроксидов.

Получение прекурсоров

Первоначально был проведен синтез хром-аммониевых квасцов (другие реагенты были в наличии, поэтому не было необходимости получать их). В основе синтеза лежала реакция восстановления дихромата аммония этанолом (1).



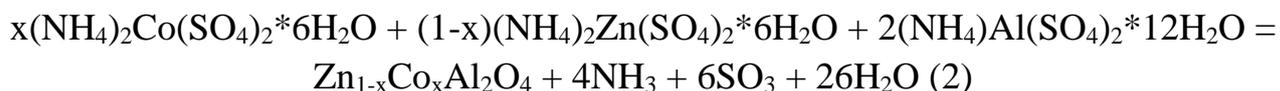
Несмотря на высокую реакционную способность альдегидов, реакция останавливалась именно на стадии образования ацетальдегида, поскольку он улетучивался из водного раствора, т.е. удалялся из реакционной смеси.

В химическом стакане на 100мл было растворено 13,2г дихромата аммония в 30мл дистиллированной воды, после чего под тягой при перемешивании стеклянной палочкой было добавлено 12мл

концентрированной серной кислоты. Далее при охлаждении и интенсивном перемешивании по каплям было добавлено 10мл этанола (спирт брался в избытке). Раствор приобрел темно-зеленый цвет, интенсивный запах ацетальдегида доказывал протекание реакции. Реакционная смесь была закрыта пленкой и оставлена на неделю в сухом месте при комнатной температуре. По прошествии недели, выпавшие кристаллы были отфильтрованы на стеклянном фильтре, промыты небольшим количеством холодной дистиллированной воды и высушены на воздухе. Масса продукта составила 21,5г (выход = 43%). Низкий практический выход обусловлен частичной растворимостью квасцов в воде, а так же механическими потерями при выполнении синтеза.

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

Шпинели были получены по реакции (2).



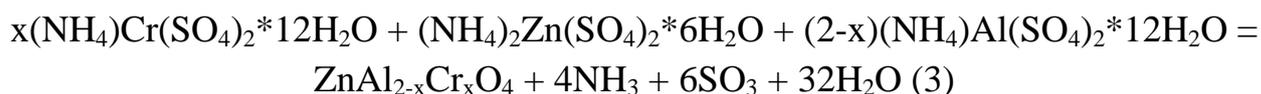
Навески исходных веществ (массы приведены в таблице 1) были перетерты в фарфоровой ступке и дважды прокалены на газовой горелке в алуновом тигле. В первый раз происходило разложение кристаллогидратов с выделением воды. При этом смесь гидратированных солей плавилась, и происходило перемешивание солей цинка, кобальта и алюминия. Именно это явление и облегчало протекание твердофазной реакции, т.к. образовывалась мелкодисперсная смесь соединений. При втором прокаливании происходило разложение сульфатов с выделением аммиака, паров воды и оксида серы (III), о чем свидетельствовало выделение белого дыма при прокаливании. Образовывалась тонкодисперсная смесь оксидов с высокой площадью поверхности раздела фаз. По окончанию реакции (не наблюдалось выделение газа, масса тигля не изменялась), тигель с веществом был взвешен и прокален при 900°C, потом при 1200°C. После каждого прокаливании вещество было перетерто. Повторные перетирания увеличивали однородность смеси и обновляли поверхность раздела фаз, способствуя тем самым более быстрому и полному протеканию реакции.

Продукты	Масса исходных веществ, г		
	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,42	0,02	1,00
$\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,40	0,04	1,00
$\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,37	0,07	1,00
$\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,35	0,08	1,00
$\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,33	0,10	1,00
$\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,31	0,13	1,00
$\text{Zn}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,29	0,15	1,00
$\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,26	0,17	1,00
$\text{Zn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,24	0,20	1,00
$\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,22	0,22	1,00

Таблица 1 – массы исходных веществ в синтезе шпинелей состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

Получение шпинелей состава $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

Шпинели были получены по реакции (3).



Шпинели, драпированные хромом, были получены по той же методике, что и шпинели, драпированные кобальтом (табл.2).

Продукты	Масса исходных веществ, г		
	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{ZnAl}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	0,44	0,95	0,05
$\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	0,44	0,90	0,10
$\text{ZnAl}_{1.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_4$	0,44	0,85	0,16
$\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$	0,44	0,80	0,21
$\text{ZnAl}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$	0,44	0,75	0,26

Таблица 2 – массы исходных веществ в синтезе шпинелей состава $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

Шпинели состава $Zn_{1-x}Co_xAl_{2-y}Cr_yO_4$

В рамках данной работы также было решено проверить возможность драпировки шпинели двумя катионами одновременно (в данном случае – кобальтом и хромом). Поэтому, по методике, описанной ранее для кобальта, был получен ряд веществ (табл.3-4).

Вещества	$Zn_{1-x}Co_xAl_{2-y}Cr_yO_4$	
	x	y
Sp1	0.1	0.1
Sp2	0.2	0.2
Sp3	0.1	0.2

Таблица 3 – состав шпинелей, драпированных двумя катионами

В-ва	Масса исходных веществ, г			
	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$ *6H ₂ O	$(NH_4)_2Co(SO_4)_2$ *6H ₂ O	$(NH_4)Al(SO_4)_2$ *12H ₂ O	$(NH_4)_2Cr(SO_4)_2$ *12H ₂ O
Sp1	0,40	0,04	0,95	0,05
Sp2	0,35	0,08	0,90	0,10
Sp3	0,40	0,04	0,90	0,10

Таблица 4 – массы исходных веществ в синтезе шпинелей состава



Результаты

Полученные шпинели были изучены методом рентгенофазового анализа (рис.1).

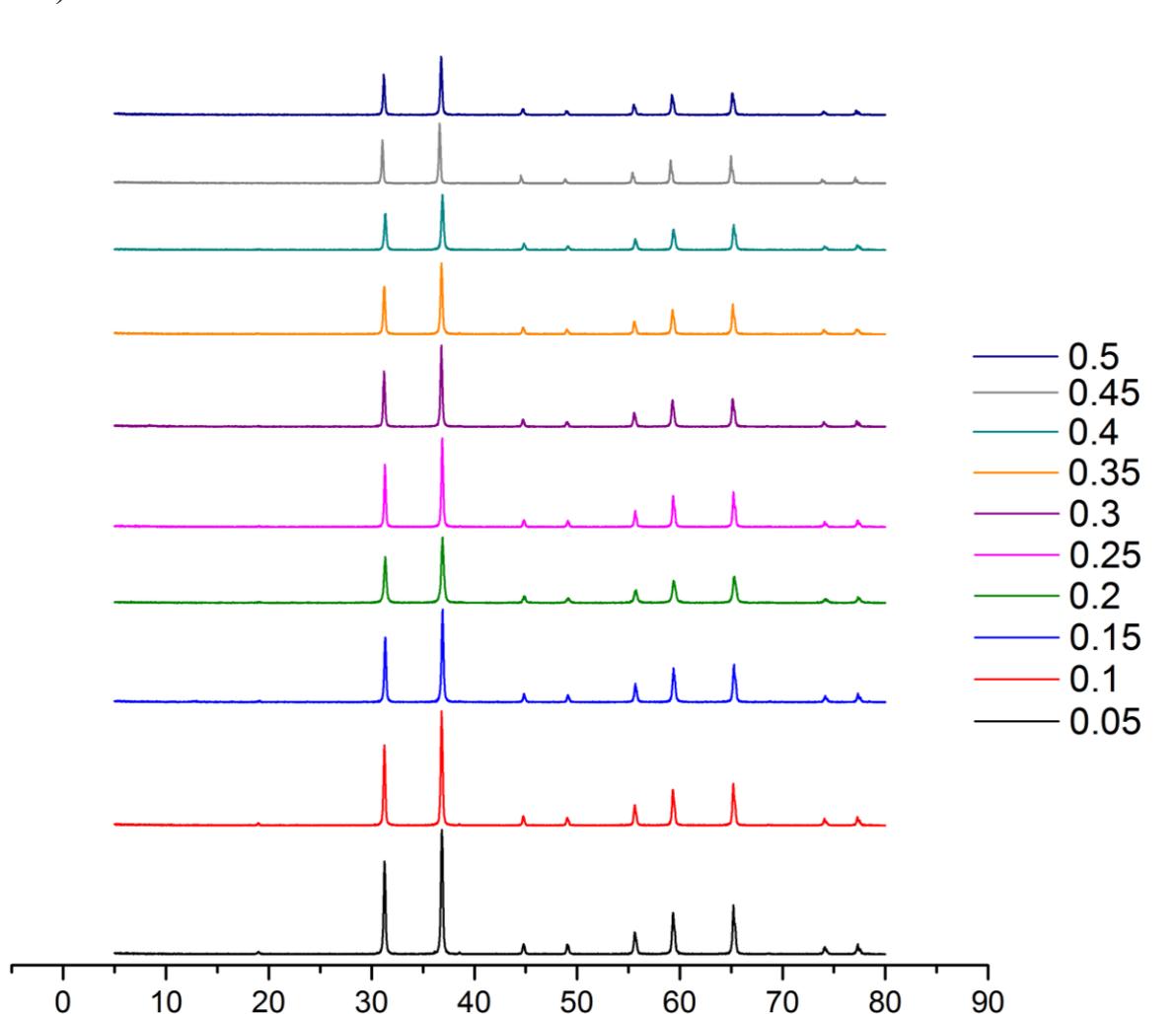


Рисунок 1 – результаты РФА шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

На спектрах отсутствуют посторонние пики, что говорит о гомогенности системы, т.е. об отсутствии примесей в виде неразложившихся сульфатов и оксидов, не вошедших в структуру шпинели. Таким образом, полученные образцы являются твердыми растворами замещения. На рисунке 1 можно увидеть постепенное уменьшение пиков, а на спектре шпинели $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ (рис.2) также можно увидеть смещение пиков влево. Наблюдаемые эффекты являются доказательством внедрения катиона кобальта в структуру шпинели. Результаты объясняются тем, что внедрение бóльшего по размерам катиона в кристаллическую решетку приводит к ее деформации и увеличению параметра элементарной ячейки. Из уравнения Вульфа-Брэгга:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

следует, что увеличение параметра элементарной решетки приводит к уменьшению брэгговского угла, что и наблюдается на спектрах полученных шпинелей.

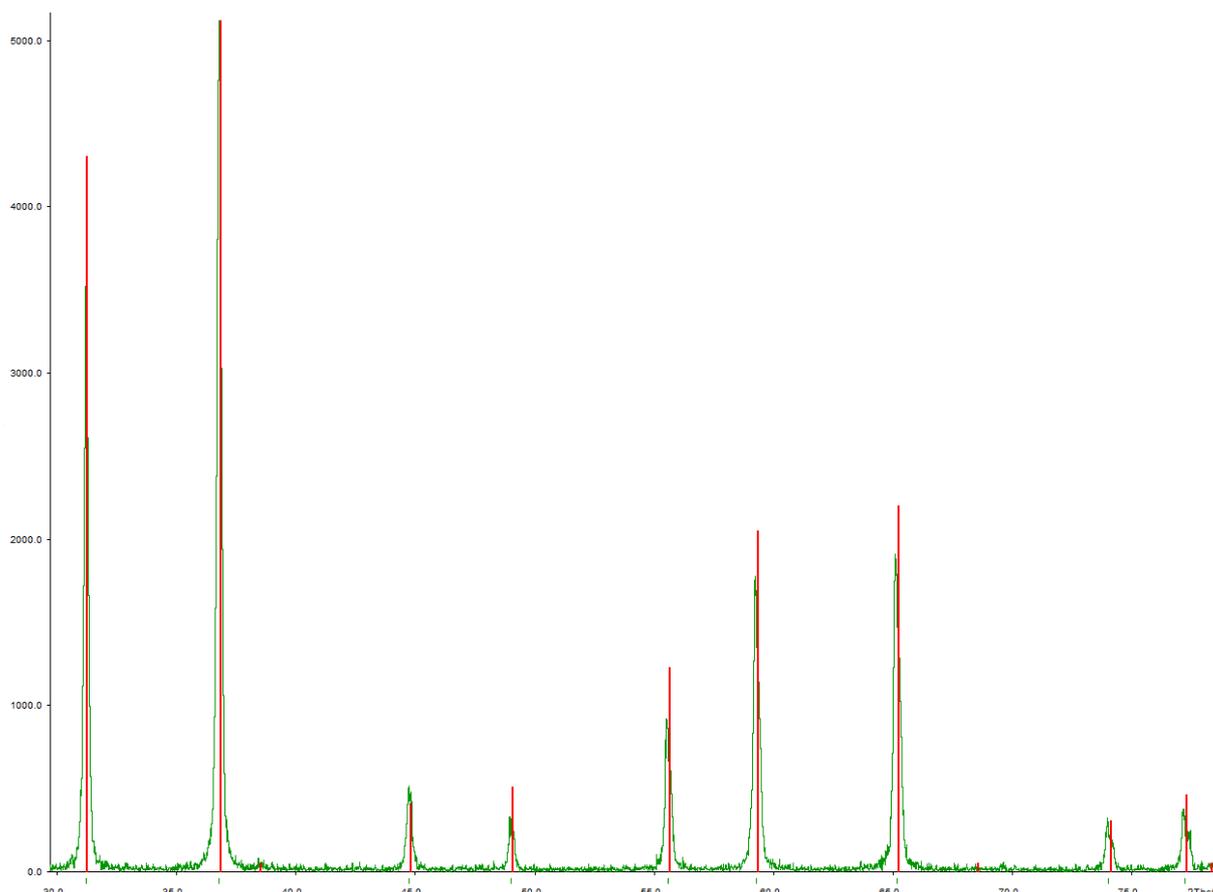


Рисунок 2 – спектр шпинели $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$

Исходя из результатов РФА, были рассчитаны параметры решетки и выведена зависимость длины элементарной ячейки от степени замещения ионов цинка на ионы кобальта (рис.3). Поскольку элементарная ячейка шпинели имеет кубическую сингонию, то единственным параметром является ребро куба (a), т.е. длина/ширина/высота элементарной ячейки.

Согласно закону Вегарда, параметры решетки для твердых растворов замещения линейно зависят от концентрации примеси (в данном случае – от степени замещения ионов цинка на ион кобальта). Получившаяся зависимость (см. график) неплохо аппроксимируется прямой. Отклонения от линейной зависимости вызваны погрешностями при взвешивании навесок (выполнялось

взвешивание на весах с точностью до 2-го знака), в результате чего теоретически вычисляемая погрешность составляла порядка 20%.

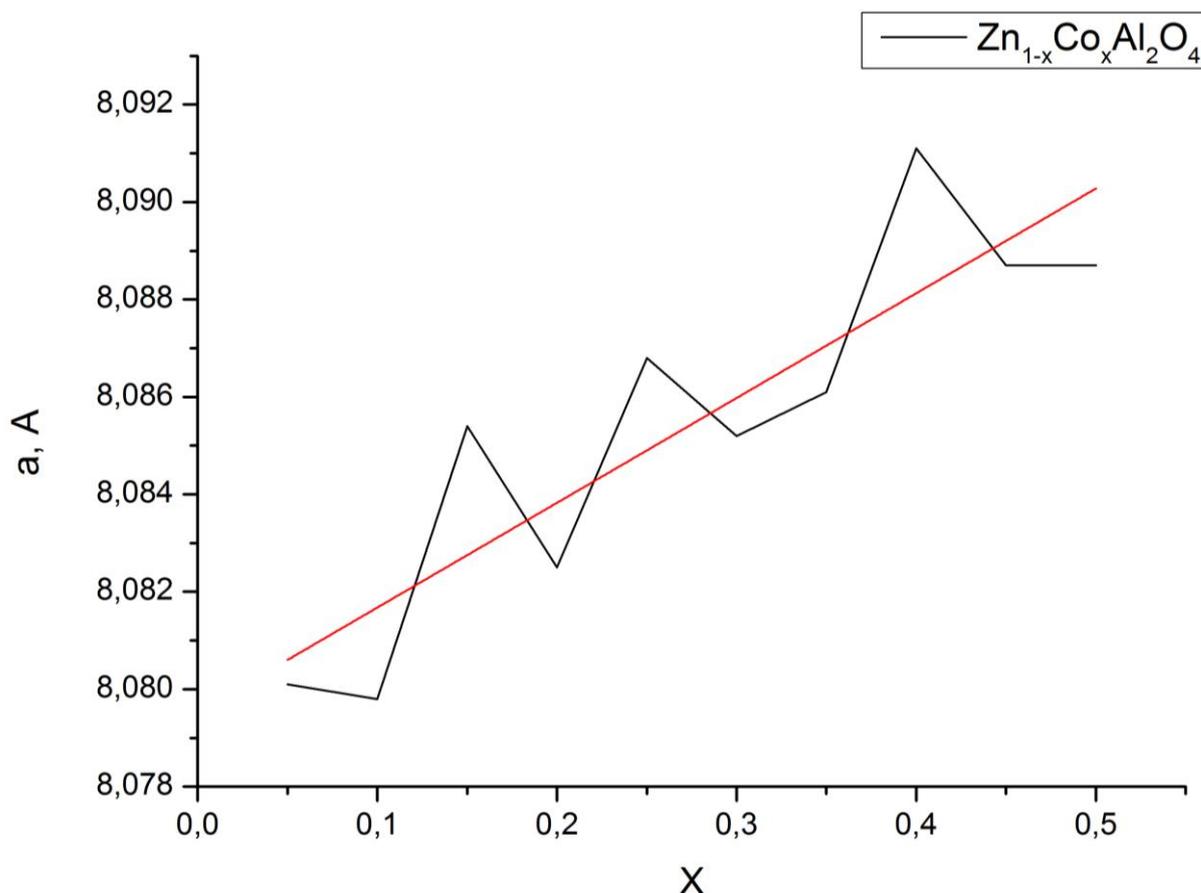


Рисунок 3 – зависимость длины элементарной ячейки от степени заполнения для шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Для шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ также наблюдается внедрение катиона хрома в структуру шпинели (рис.5). На спектре можно наблюдать смещение в сторону меньших углов и уменьшение пиков, что доказывает замещение катиона алюминия бóльшим катионом хрома. Отсутствие посторонних пиков говорит о гомогенности системы, т.е. об отсутствии примесей в виде неразложившихся сульфатов и оксидов, не вошедших в структуру шпинели. Таким образом, образовался твердый раствор замещения.

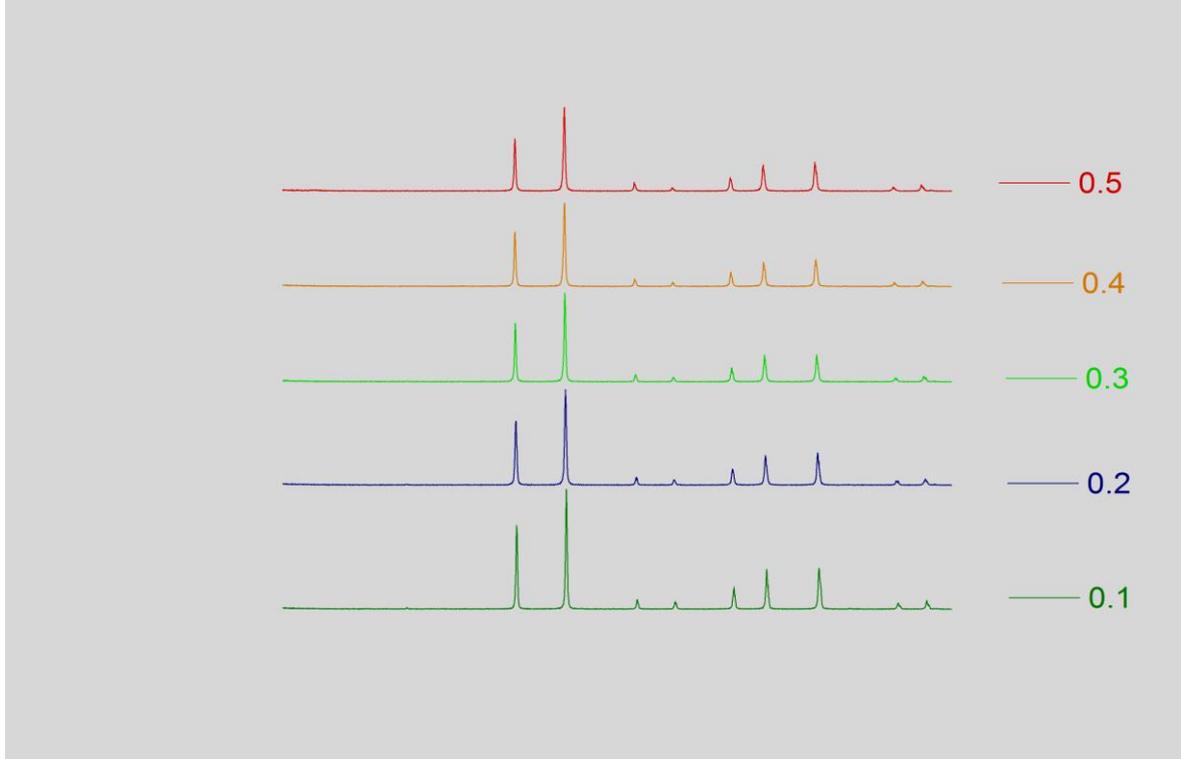


Рисунок 4 – спектры шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$

Для хромсодержащих шпинелей зависимость параметров решетки от степени замещения алюминия на хром также достаточно точно описывается линейной функцией (рис.6), что согласуется с законом Вегарда.

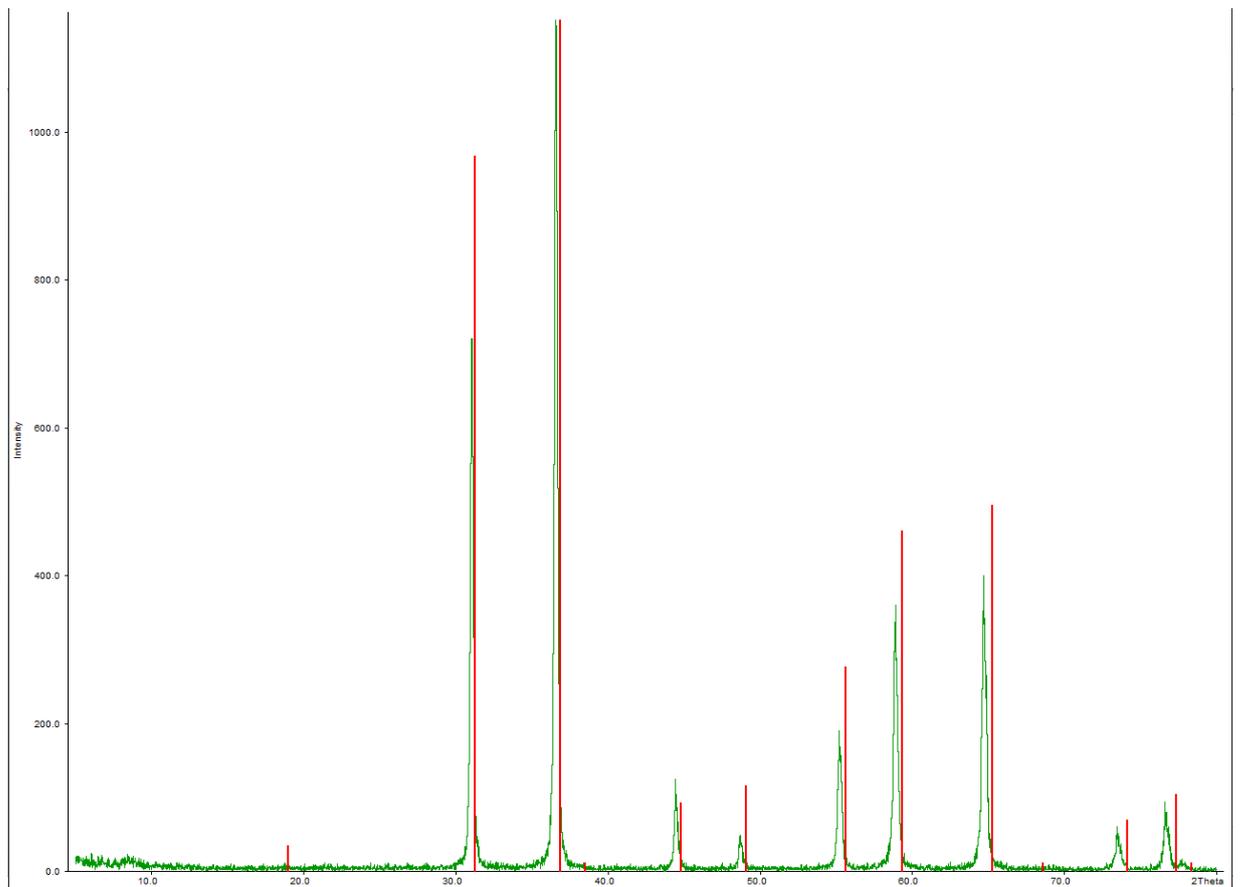


Рисунок 5 – спектр шпинели $ZnAl_{1.5}Cr_{0.5}O_4$

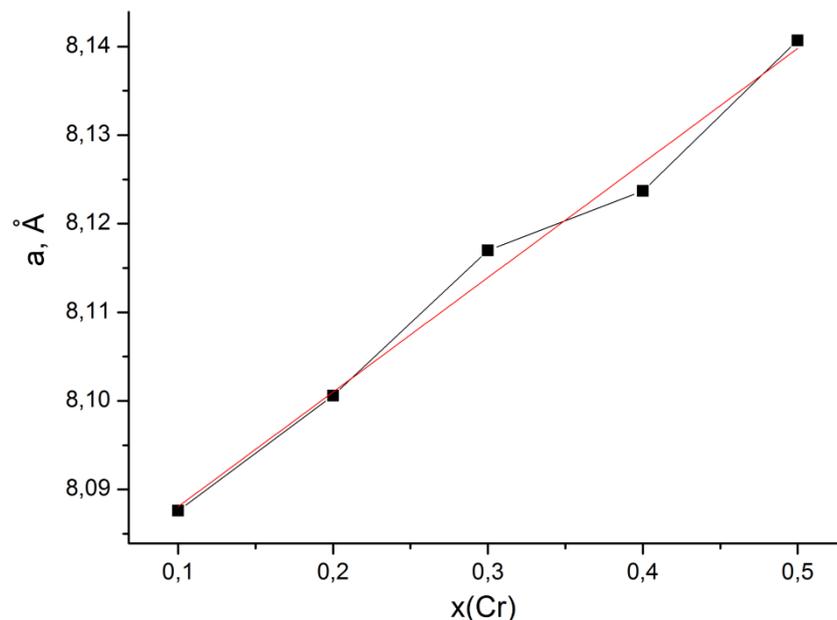


Рисунок 6 – зависимость длины элементарной ячейки от степени замещения для шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$

На спектре шпинели состава $Zn_{0,9}Co_{0,1}Al_{1,9}Cr_{0,1}O_4$ (Sp1; рис.7) пики немного смещены в сторону меньших углов, посторонние пики отсутствуют. Это доказывает то, что катионы хрома и кобальта встроились в структуру шпинели, т.е. образовался твердый раствор замещения; а значит, доказывает возможность драпировки двумя катионами одновременно.

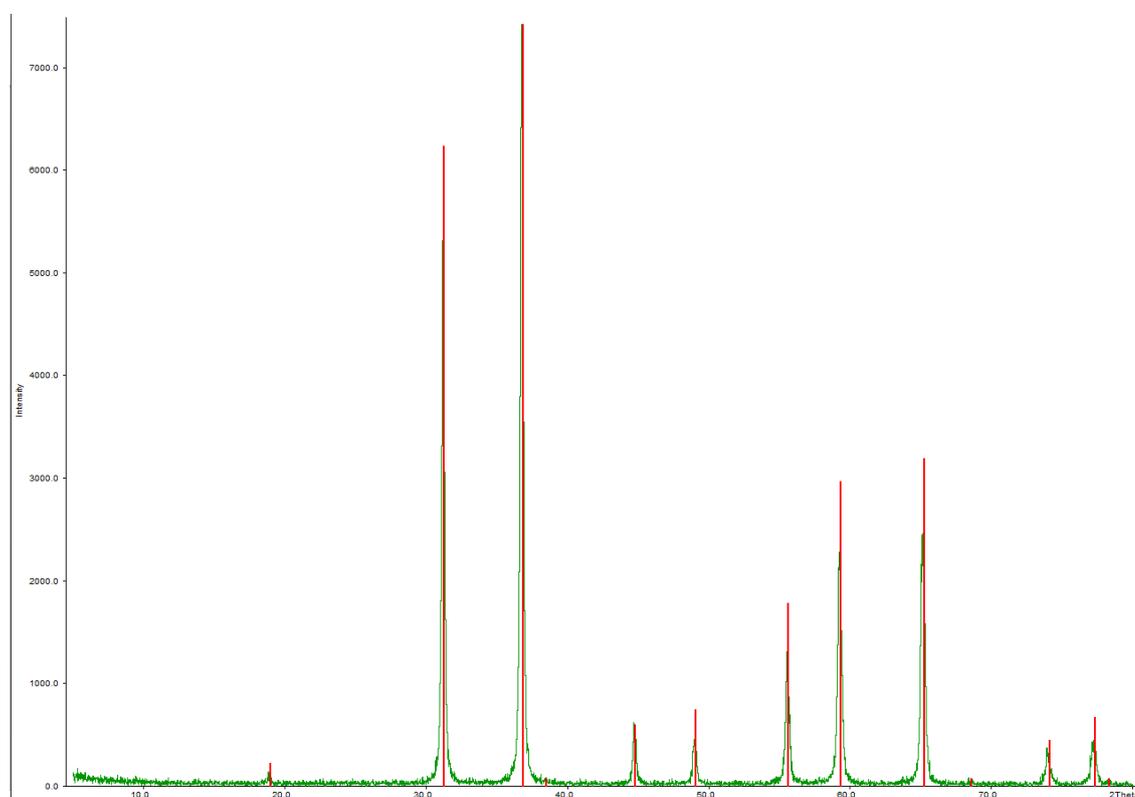


Рисунок 7 – спектр шпинели Sp1

По данным РФА для шпинелей, драпированных двумя добавками, была построена трехмерная диаграмма зависимости параметра решетки от степени замещения каждой из добавок (рис.7)

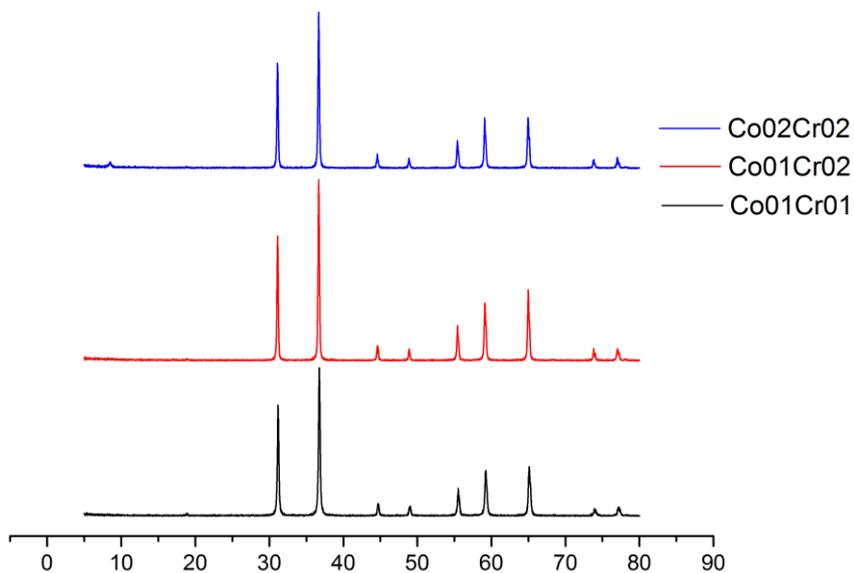


Рисунок 8 – спектры шпинелей с двумя добавками

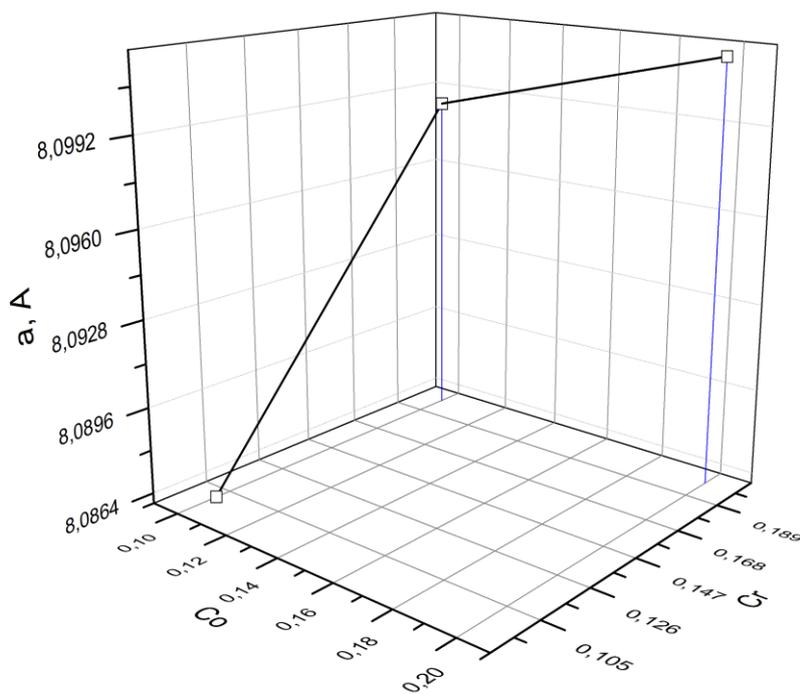


Рисунок 9 – зависимость параметров решетки от степени замещения для шпинелей, драпированных двумя добавками.

Выводы

По результатам данной работы были сделаны следующие выводы:

- При температуре 1200°C могут образовываться твердые растворы состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ($x=[0.1;0.5]$) и $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ ($x = [0.1;0.5]$);
- При увеличении степени замещения в шпинелях $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ наблюдается линейное увеличение длины элементарной ячейки шпинели, т.е. выполняется закон Вегарда;
- Шпинель состава $ZnAl_2O_4$ можно одновременно драпировать катионами кобальта и хрома.

Литература:

1. Никольский, Справочник химика, т.3
2. Библиотека учебных материалов ФНМ МГУ,
<http://www.fnm.msu.ru/ucheba-na-fakultete/biblioteka-uchebnych-materialov/>