

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

Отчет по десятинедельному практикуму
Синтез и свойства шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$, $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Выполнили студенты 1-го курса:

Степанов Никита

Веткин Егор

Научные руководители:

Жиров А.И.

Брылёв О.А.

Григорьевна А.В.

Трусов Л.А.

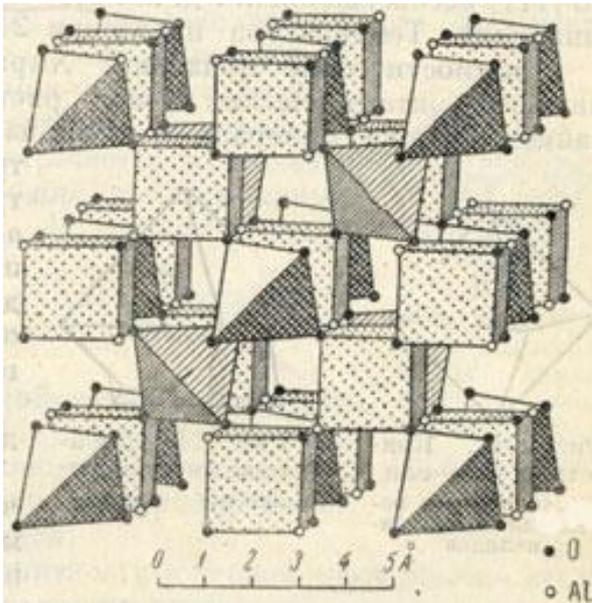
Москва, 2016

Оглавление

Введение.....	2
Цели и задачи.....	3
Цели работы.....	3
Задачи.....	3
План работы.....	3
Экспериментальная часть.....	3
Прекурсоры.....	4
Обработка результатов.....	10
Градиент цвета.....	10
Обработка результатов в WinXPOW.....	10
Выводы.....	13
Список использованной литературы.....	13

Введение

Выбранные нами соединения являются различными твердыми растворами на основе бесцветных оксидов, представляющих собой так называемую матрицу, в которые вводятся добавки окрашенных ионов, называемых хромофорами (источниками окраски). В качестве хромофоров используют ионы переходных металлов (d- и f-элементов). Например, ионы Ni^{2+} , Pr^{3+} и U^{4+} придают многим материалам различные оттенки зеленого цвета, Sm^{2+} , Nd^{3+} и Mn^{4+} – красного, Yb^{2+} и Sm^{3+} – желтого, Mn^{2+} , Rh^{3+} и Er^{3+} – розового и т.д.; ионы Co^{2+} и Cr^{3+} , в зависимости от матрицы, могут окрашивать ее в различные цвета. Так, твердый раствор CoAl_2O_4 в ZnAl_2O_4 – в синий. А твердый раствор ZnCr_2O_4 в ZnAl_2O_4 в зеленый.



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+} . Шпинели - системы твердых р-ров с широким изоморфизмом катионов А и В. В зависимости от содержания преобладающего катиона М различают группы: алюмошпинели, ферришпинели, хромошпинели, титаношпинели, ванадиошпинели. Шпинели кристаллизуются в кубической сингонии, образуя главным образом октаэдрические кристаллы.

Элементарная ячейка включает 32 аниона О, которые образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими (катионы занимают 8) и 32 октаэдрическими (занимают 16) пустотами (рис.1). По характеру распределения катионов в тетраэдрических позициях выделяют шпинели: нормальные (Н; 8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров — катионами M^{3+}); обращенные (ОБ; 8 тетраэдров занято M^{3+} , 16 октаэдров - 8A^{2+} и 8M^{3+} , причем катионы A^{2+} и M^{3+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно); промежуточные.

Цели и задачи

Цели работы

- Получение базовых навыков работы в лаборатории, основы лабораторной техники
- Получение базовых навыков обработки результатов дифрактограмм в программе WinXPow

Задачи

- Выбор оптимального метода гомогенизации для синтеза шпинелей.
- Синтез ряда шпинелей общего состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$, выявление зависимости окраски вещества от концентрации хромофора.
- Сделать выводы о наличии либо отсутствии замещения на основании результатов РФА и расчета параметров кристаллической решетки при помощи закона Вегарда.

План работы

- Синтезировать шпинели
- Исследовать полученные образцы
- Обработать полученные данные
- Сделать выводы

Экспериментальная часть

Практическую часть работы можно разделить на три части: получение прекурсоров, выбор оптимального метода гомогенизации и синтез целевых продуктов — шпинелей.

Прекурсоры

Для получения шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ и $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ нам понадобились следующие прекурсоры: алюмоаммонийные квасцы, кобальтаммонийный шенит, цинкаммонийный шенит, хромоаммонийные квасцы.

Синтез хромоаммонийных квасцов

В 60 мл дистиллированной воды влили 37 мл 80% серной кислоты (ГОСТ 4204-77) а затем небольшими порциями присыпали 11,25г порошка дихромата аммония до его полного растворения. После к полученному раствору по каплям приливали 12 мл этиловый спирта. (брался двойной избыток для полного протекания реакции).

Реакция получения хромоаммонийных квасцов:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3C_2H_5OH + 17H_2O = 2NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O +$$

$3C_2H_4O$



Из-за выделения ацетальдегида реакция проводилась под тягой.

При добавлении спирта важно отслеживать температуру раствора: если она превышает 40 °С, образуются комплексные ионы сложного состава, например, $[Cr(H_2O)_4(SO_4)]^+$, и раствор приобретает фиолетово-зеленую

окраску. Таким образом при температуре выше 40°C образование октаэдрических ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ будет затруднено и кристаллы квасцов не выпадут. Учитывая вышенаписанные особенности синтеза опыт был проведен следующим образом:

1. После вливания серной кислоты в воду (экзотермическая реакция растворения), химический стакан, в котором проходила реакция был перенесен в кристаллизатор, для поддержания температуры меньше 40°C.
2. Спирт, вступающий в экзотермическую реакцию добавлялся по каплям.
3. Во время проведения реакции раствор постоянно перемешивался в целях избавления от локального перегрева, при необходимости меняли воду на холодную в кристаллизаторе.

При выполнении вышеуказанных условий, раствор постепенно приобретает темно-фиолетовый цвет и выпадает осадок того же цвета.

Осажденные кристаллы были отфильтрованы с помощью водоструйного насоса, промыты маточным раствором и малым кол-вом дистиллированной воды. Полученный кристаллогидрат был просушен на воздухе в течении недели.



Расчеты

Критерий	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ •12H ₂ O
Молярная масса	252 г/моль	98 г/моль	46 г/моль	18 г/моль	478 г/моль
Кол-во вещ-ва	0,045	0,18	0,135	0,765	0,09
Масса Мтеор (без учёта раств-ти)	11,25г	17,64г	(6,21*2)г Двойной избыток	13,77	43,02
Плотность	—	1,84 г/см ³	0,8 г/см ³	1 г/см ³	—
Растворимость в 100г воды	35,6 г при 20°С 58,5 г при 40°С	—	∞	—	—
Объём, V	—	9,6 мл	15,52 мл	13,77 мл	—

Масса полученных квасцов составила 11,31г, выход равен 26,3%

Выбор метода гомогенизации

В качестве опытного образца для выбора наиболее приемлемого метода синтеза была синтезирована шпинель ZnAl_{1,7}Cr_{0,3}O₄.



1) Метод химического соосаждения

Изначально были взяты хромоаммонийные квасцы, цинкаммонийный шенит, алюмоаммонийные квасцы, гидрокарбоната натрия в строго стехиометрическом соотношении. Смесь растиралась в ступке (причём соли вначале растирались по отдельности для лучшего смешивания их между собой). Затем эта смесь небольшими порциями была добавлена в большой стакан с горячей водой, стоявшей на магнитной мешалке. стакан оставлялся на некоторое время, пока происходило выпадение осадка. Затем

осадок промывался 5-7 раз горячей дистиллированной водой для удаления сульфат анионов до момента пока проба на SO_4^{2-} не оказалась отрицательной (при добавлении BaCl_2 раствор не давал помутнения). Осадок отфильтровывали на бумажном фильтре и высушили на воздухе в течении недели. Затем его перетирали в ступке и прокаливали сначала на газовой горелке, а потом в печи при 900°C и 1200°C .

Степень замещения x	Масса продукта, г	$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, г	$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$, г	$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$, г
0,3	4	8,27	2,957	15,883

Осаждение:



2) Метод механической гомогенизации

Были использованы хромоаммонийный квасцы, цинкаммонийный шенит, алюмоаммонийные квасцы строго стехиометрического состава.

Рассчитанные массы прекурсоров тщательно перетирали и перемешивали порошки в ступке (фото 1) и несколько раз прокаливали в фарфоровом тигле на газовой горелке (фото 2), перетирая смесь после каждой такой обработки.

Полученный образец готов к обжигу (фото 3)

Расчеты:

Степень замещения x	Масса продукта, г	$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, г	$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$, г	$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$, г
0,3	0,4	0,827	0,2957	1,5883



Фото 1

Фото 2

Фото 3

Метод	Плюсы	Минусы
Метод сплавления двойных солей (шенитов)	Подходит для получения большинства шпинелей	Необходимость использования воздуходувной горелки, неэффективность механического перемешивания
Метод гидрокарбонатного соосаждения	---	<ul style="list-style-type: none"> • Неоднократная декантация и, как следствие, времязатратность процесса • Разные скорости осаждения гидрооксидов, => не определенная степень гомогенизации

Для дальнейшей работы был выбран метод механической гомогенизации, фактор времязатратности оказался решающим.

Синтез шпинелей

Взвешенные в нужной пропорции алюмоаммонийные квасцы, цинк-аммониевые и кобальт-аммониевые шениты перетирались в фарфоровой ступке для достижения однородности порошка.

Полученная смесь взвешивалась, помещалась в фарфоровый тигель и подвергалась термической обработке. Данный процесс проводился под тягой, из-за выделения SO_2 и NH_3 . Прекращение выделения газов, которое мы определили визуально, свидетельствовало о завершении реакции. В тигле осталось пористое вещество неравномерного цвета.

Образцы после остывания вновь перетирались в фарфоровой ступке до однородности и прокаливались в фарфоровых тиглях на горелке до окончательного выделения остаточных газов.

Позже образцы еще раз тщательно перетирались, взвешивались и отправлялись в алундовом тигле на обжиг при 900° .

Затем образцы снова взвешивались, часть вещества отправлялась на РФА, часть оставлялась нетронутой, остальное отправлялось на отжиг при 1200° .

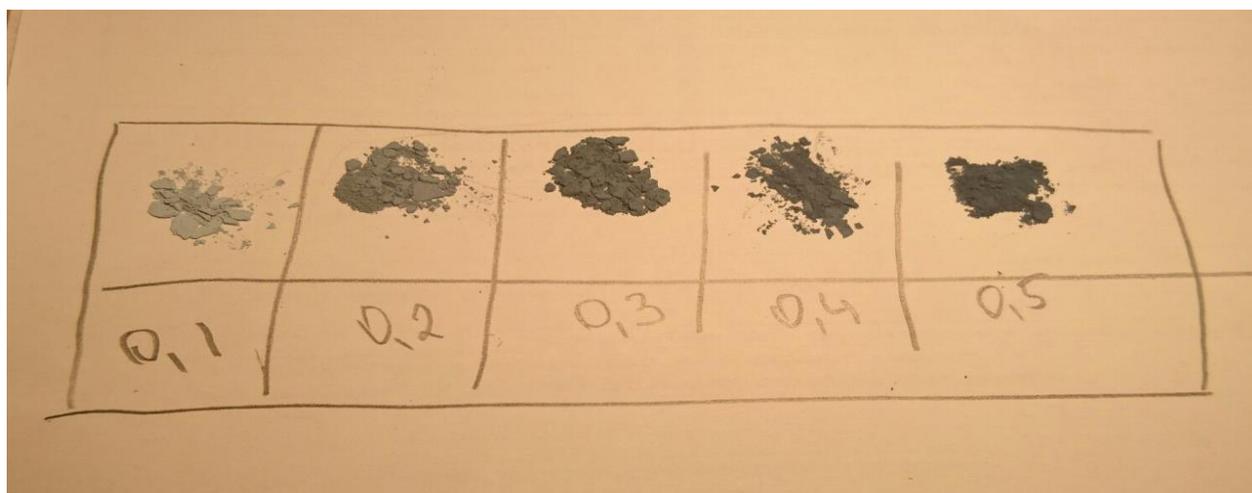
Расчетная часть



Хим. Формула	$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}), \text{ г}$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}), \text{ г}$	$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}), \text{ г}$	$\sum m$	$m_{\text{обжиг}}$	m_{900}	m_{1200}
$\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,08	0,79	2	2,87	1,59	0,4	0,2
$\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,17	0,71	2	2,88	1,65	0,4	0,2
$\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,26	0,62	2	2,88	1,54	0,39	0,2
$\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,34	0,53	2	2,87	1,72	0,4	0,2
$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,45	0,44	2	2,89	1,62	0,4	0,2

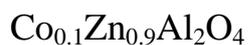
Обработка результатов

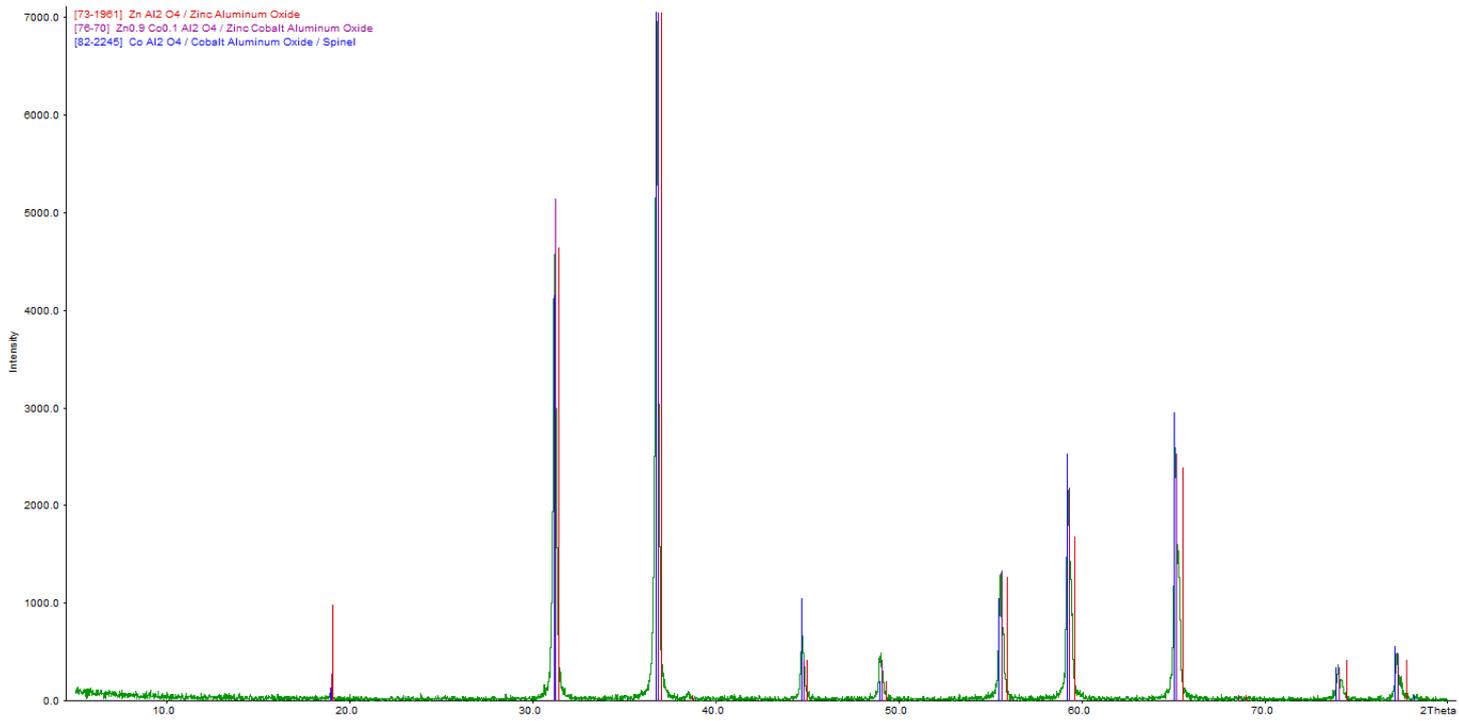
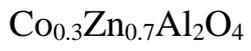
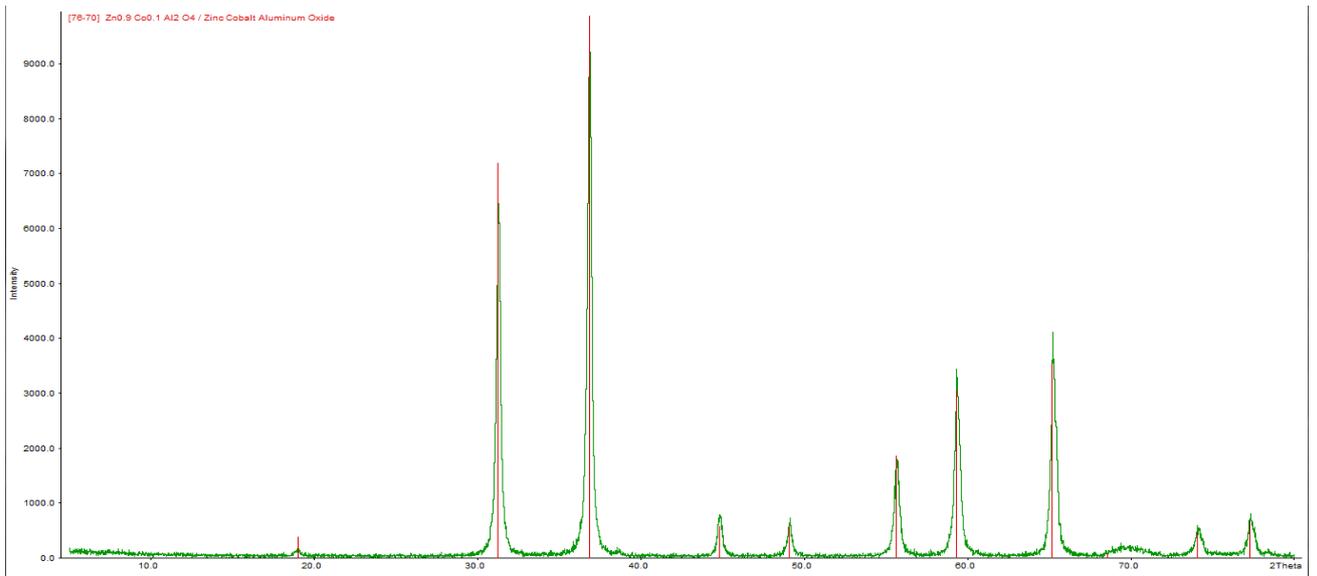
Градиент цвета

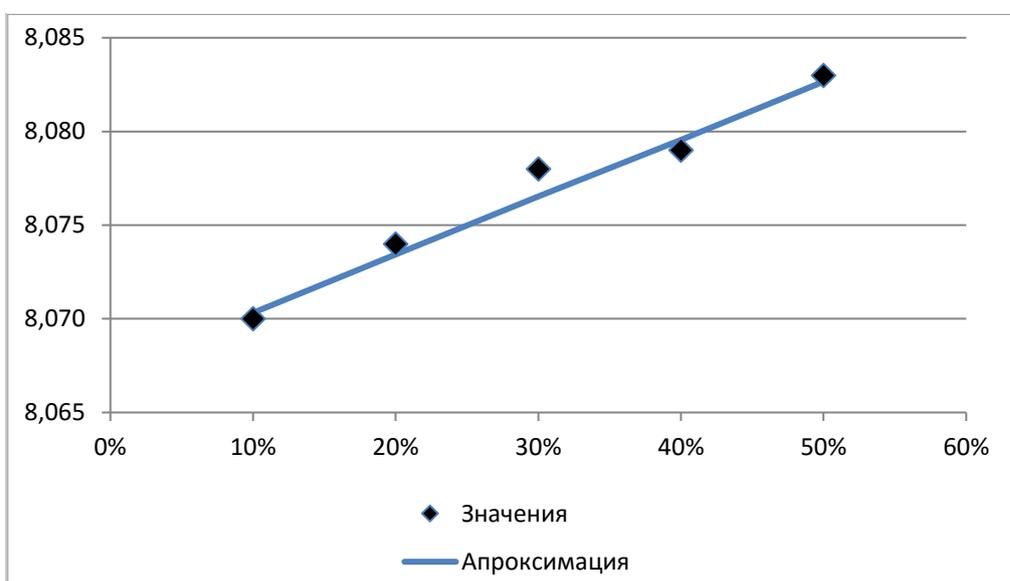
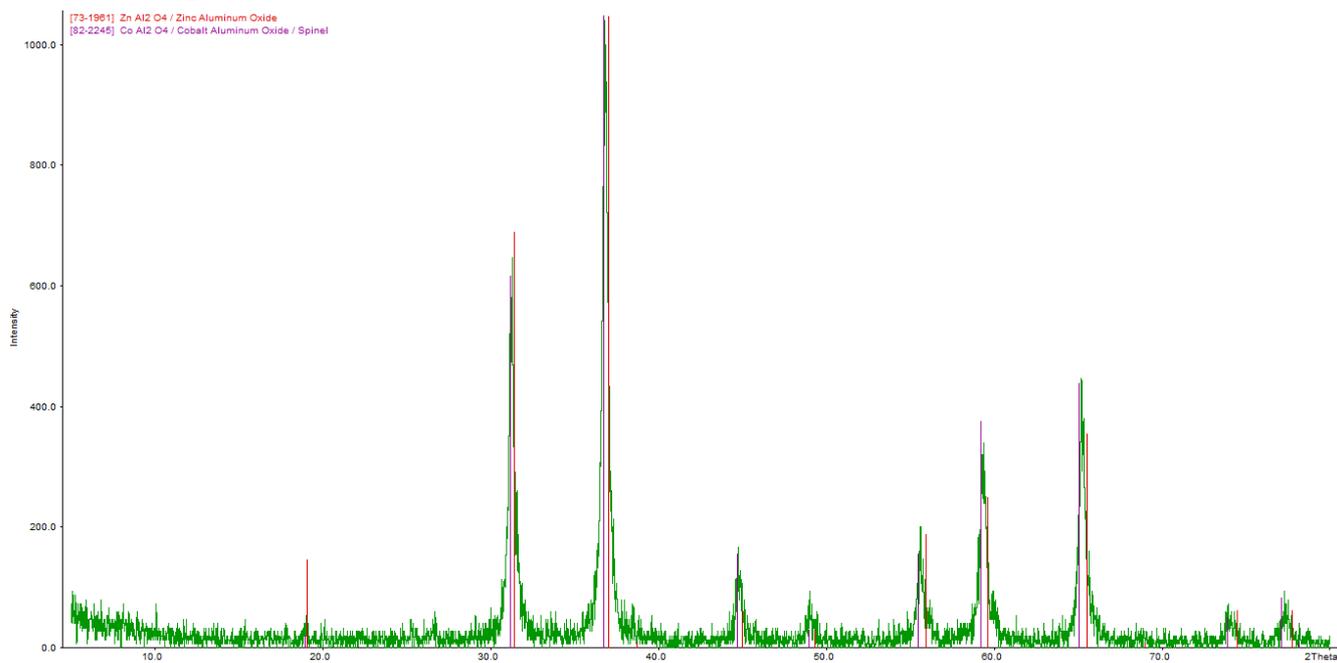
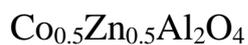


Обработка результатов в WinXPOW

Все вещества были отданы на рентгенофазовый анализ. Обработав полученные рентгенограммы, мы заметили, что все синтезированные нами вещества однофазны, то есть все пики, которые присутствуют на рентгенограмме лежат между соответствующими карточками недопированных шпинелей. На некоторых рентгенограммах на больших углах наблюдаются двоящиеся пики, однако отношение их интенсивностей равнялось примерно 2:1, что указывает нам на то, что второй пик был просто излучением $K_{\alpha 2}$.







Хоть значения параметров кристаллической решетки при аппроксимации дают линейную зависимость, изменение значений параметров лежит в пределах второго знака после запятой, что сравнимо с погрешностью измерений и расчетов.

Выводы

1. Проработан литературный материал, связанный с темой нашего исследования
2. Синтезированы $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$, $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$
3. Приобретены навыки слаженной командной работы в лаборатории
4. Получены навыки обработки результатов рентгенофазового анализа с помощью программы WinXPow
5. По данным РФА закон Вегарда условно выполняется для системы $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Список использованной литературы

1. Вест А. Химия твердого тела
2. Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов
3. Баранов А.И. Бердоносков П.С. Чаркин Д.О. методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента»
4. Отчеты по 10-недельному практикуму прошлых лет