

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова*

*Факультет наук о материалах*

**Синтез и исследование замещенных шпинелей  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$  и  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$**

Отчет по десятинедельному практикуму

Выполнили: студенты I курса

Шакирова Юлия

Рыбина Александра

Дмитриева Вероника

Руководители:

Жиров А.И.

Брылев О.А.

Трусов Л.А.

Григорьева А.В.

Москва, 2016

## Содержание

1. Введение .....	3
2. Литературный обзор.....	4
2.1. Шпинели .....	4
2.2. Рентгенофазовый анализ .....	6
2.3. Закон Вегарда .....	7
3. Экспериментальная часть .....	8
3.1. Синтез прекурсоров .....	8
3.1.1. Магниево- и кобальто-аммонийные шениты.....	8
3.1.2. Хромоаммонийные квасцы.....	8
3.2. Получение шпинелей.....	9
3.2.1. Спекание двойных солей .....	9
3.2.2. Метод гидрокарбонатного соосаждения .....	10
4. Обсуждение результатов .....	13
4.1. Шпинели состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ .....	13
4.2. Шпинели состава $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ .....	17
5. Выводы .....	19
6. Список используемой литературы.....	20
7. Приложение №1 – фотографии конечных образцов .....	21

# 1. Введение

Цель:

Получить навыки неорганического синтеза кристаллических структур и анализа полученных веществ методом рентгенофазового анализа (РФА).

Задачи:

1. Синтезировать шпинели состава  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$  и  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  различными методами;
2. Определить зависимость изменения окраски от концентрации иона-заместителя в структуре исходной шпинели;
3. Исследовать истинность полученных шпинелей методом рентгенофазового анализа путем сравнения с литературными данными, исследовать зависимости параметров решетки от концентрации выбранного элемента;
4. Сделать вывод об оптимальном варианте синтеза шпинелей;
5. Представить работу в форме отчета.

## 2. Литературный обзор

### 2.1. Шпинели

Шпинели – смешанные оксиды с общей формулой  $AB_2O_4$ , где А – катион двухвалентного металла ( $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ), В – катион трёхвалентного металла ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ). Шпинели - системы твердых растворов с широким изоморфизмом катионов А и В; в пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, между членами различных рядов ограниченная.

Минерал шпинель – родоначальник всего класса кристаллических структур - смешанный оксид магния и алюминия  $MgAl_2O_4$ . Строение шпинели можно представить как кубическую плотнейшую упаковку ионов кислорода  $O^{2-}$ , в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которых размещены катионы двухвалентного и трёхвалентного металлов. Состав элементарной ячейки шпинели описывается формулой  $Mg_8Al_{16}O_{32}$ . На 32 иона кислорода при КПУ приходится 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических пустот, но в пространственной группе шпинели существуют эквивалентные позиции только для 8 атомов с тетраэдрической и 16 атомов с октаэдрической координацией. [1]

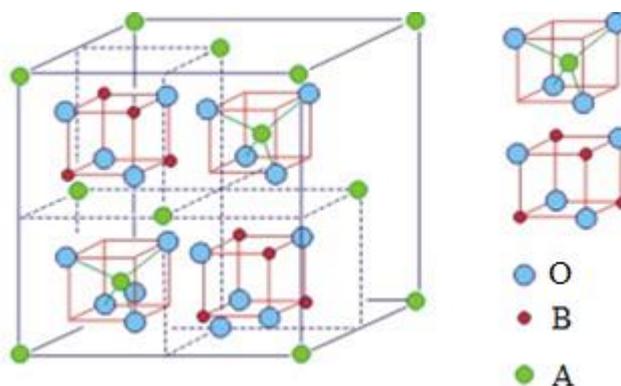
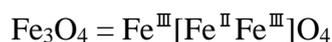


Рис. 1 Строение шпинели  $AB_2O_4$

В шпинели  $MgAl_2O_4$  тетраэдрические пустоты заняты ионами  $Mg^{2+}$ , а октаэдрические – ионами  $Al^{3+}$ . Это так называемое нормальное размещение, поэтому такую шпинель называют нормальной. А в обращенных шпинелях тетраэдрические пустоты заняты половиной имеющихся трёхзарядных катионов, тогда как октаэдрические – двухзарядными и второй половиной трёхзарядных катионов. Например,





Цвет шпинелей определяется степенью окисления основных катионов и наличием примесей - варьируя состав, можно регулировать окраску материала. Минерал шпинель,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , в чистом виде окраски не имеет, тогда как другие шпинели можно классифицировать по окраске на несколько разновидностей: благородная шпинель - огненно-красная до сиренево-розовой (присутствие иона  $\text{Cr}^{3+}$ ); сапфировая шпинель - голубая до синей (до 3,5%  $\text{Fe}^{2+}$ ); хлоршпинель - травяно- и оливково-зеленая (до 7% иона  $\text{Fe}^{3+}$ ); плеонаст, или цейлонит, - непрозрачная черно-зеленая до черной (до 15%  $\text{Fe}^{2+}$ ). [2]

Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования; они устойчивы к выветриванию, образуют россыпи. В природе шпинели часто встречаются в виде акцессорных минералов (входят в состав горных пород в количествах менее 1% по массе). Крупные промышленные скопления образуют только феррошпинели и хромошпинели - важные руды для получения хрома, выплавки железа и попутного извлечения ванадия; благородная шпинель - драгоценный камень (россыпи в Мьянме и Шри-Ланке). Некоторые разновидности шпинелей применяют в качестве катализаторов химико-технологических процессов (например, в синтезе окиси этилена), в производствах керамики, огнеупоров, термостойких красок. [2]

Известно большое число синтетических шпинелей, в которых, кроме катионов, характерных для природных минералов, могут содержаться ионы кальция, лития, меди, вольфрама, галлия, германия. Как разновидность ферритов эти шпинели лежат в основе разнообразных магнитных материалов и диэлектриков, используемых для изготовления элементов запоминающих устройств ЭВМ. [3]

Шпинели имеют высокую температуру плавления (2130 °C для  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) и нерастворимы в воде, кислотах и щелочах. Первый метод получения состоит в спекании оксидов  $\text{AO}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  при температурах, близких к их температурам плавления 2100 – 2800 °C. Трудность состоит в том, что такие температуры недостижимы в лаборатории. Чтобы понизить температуру спекания, применяют специальные методы гомогенизации компонентов шпинели – например, соосаждение гидроксидов при помощи  $\text{NaHCO}_3$  с последующим прокаливанием смеси для удаления воды; прокаливанию смеси сульфатов соответствующих металлов для удаления серы. Гидроксиды и сульфаты плавятся при температуре ниже температуры плавления шпинелей (300 – 400 °C для гидроксидов и 800 – 1200 °C для сульфатов) – значит, шпинель из расплава будет выпадать в осадок.

## 2.2. Рентгенофазовый анализ

Основной задачей рентгенофазового анализа (РФА) является идентификация фаз в смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Когерентно рассеянные рентгеновские лучи интерферируют между собой, при этом дифракционной решеткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решетка, поскольку межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения.

По закону Вульфа-Брэгга, максимумы дифракционной картины будут наблюдаться на определенных углах рассеяния в зависимости от межплоскостных расстояний:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Где  $\lambda$  – длина волны облучения,  $n$  – порядок дифракционного максимума,  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол рассеяния.

Из дифракционной картины (зависимости интенсивности сигнала от угла отражения) можно найти межплоскостные расстояния, и на их основе определить структуру вещества. Межплоскостные расстояния в кристалле связаны с параметрами элементарной ячейки. Так, для кристалла кубической сингонии, межплоскостные расстояния для плоскости, заданной индексами Миллера  $hkl$ , межплоскостное расстояние связано с параметром решетки  $a$  по формуле:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

Форма пиков, в частности их ширина на полувысоте связана с размерами кристаллитов согласно уравнению Шеррера:

$$\beta = \frac{K\lambda}{l\cos\theta} \quad (3)$$

Где  $l$  – средний размер кристаллов,  $K$  – безразмерный коэффициент формы частиц,  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте (полная ширина на уровне половинной амплитуды).

Из этого уравнения, справедливого для кристаллитов не больше 0,1 — 0,2 мкм в диаметре, можно сделать вывод, что для малого размера кристаллитов будут наблюдаться уширенные пики.

### 2.3. Закон Вегарда

Закон Вегарда - эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между параметрами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов. Для параметра решетки  $a$  кристалла кубической сингонии (к примеру, шпинели вида  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ) закон принимает вид:

$$a_{Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4} = x * a_{CoAl_2O_4} + (1 - x) * a_{MgAl_2O_4} \quad (4)$$

Где  $x$  - содержание кобальта,  $a_{Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4}$  - параметр ячейки твердого раствора (сплава),  $a_{CoAl_2O_4}$  и  $a_{MgAl_2O_4}$  - параметры ячейки веществ с крайним положением замещения.

Закон Вегарда справедлив в предположении сходных кристаллических структур для обоих компонентов твердого раствора (сплава). Таким образом, параметры кристаллической решётки твёрдого раствора материалов с одинаковой структурой решётки, могут быть найдены путём линейной интерполяции между параметрами решётки исходных соединений.

### 3. Экспериментальная часть

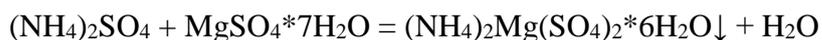
#### 3.1. Синтез прекурсоров

##### 3.1.1. Магниево- и кобальто-аммонийные шениты

Для получения магниево-аммонийного шенита использовались следующие вещества: кристаллогидрат сульфата магния  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  и сульфат аммония  $(NH_4)_2SO_4$ .

Синтез проводился согласно литературной методике. [4] Первоначально в горячей воде (15 мл) было растворено 8,8 г (0,067 моль) сульфата аммония. После полного растворения последнего в раствор при постоянном перемешивании было добавлено 16,7 г (0,069 моль) кристаллогидрата сульфата магния.

Нагревание продолжали до полного растворения веществ. После этого охлажденный до комнатной температуры раствор был поставлен остужаться в кристаллизатор с водой.



Осадок был отфильтрован на стеклянном фильтре и оставлен на воздухе в течение 3 дней. Выход составил 11 г (50%).

Кобальто-аммонийный шенит был получен по аналогичной методике 11 г (0,039 моль) сульфата кобальта  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  в качестве исходного вещества. Выход  $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  составил 5,8 г (58%).

##### 3.1.2. Хромоаммонийные квасцы

Для получения хромоаммонийных квасцов использовались следующие вещества: этиловый спирт, раствор серной кислоты, дихромат аммония.

Синтез проводился согласно литературной методике. [4] Сначала 15 г (0,06 моль) дихромата аммония было растворено в 43 мл воды, после чего к раствору было прилито 67 мл разбавленной 40% серной кислоты (0,36 моль).

Для контроля температуры (не более 40°C) раствор был поставлен в баню с холодной водой. Далее по каплям добавили 20 мл этилового спирта. При этом наблюдалось почернение раствора и выделение газа.



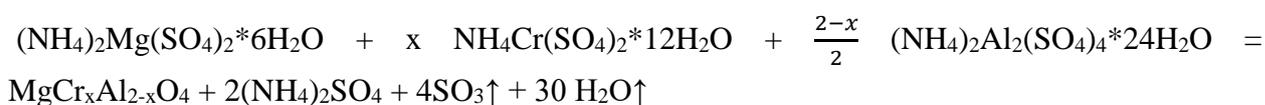
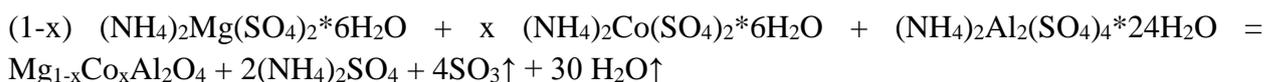
Выпавшие кристаллы были отделены от маточного раствора, перенесены на стеклянный фильтр и промыты водой с помощью водоструйного насоса. После квасцы были высушены на воздухе в чашке Петри в течение 7 дней. Выход составил 42,3 г (74,2%).

## 3.2. Получение шпинелей

### 3.2.1. Спекание двойных солей

Необходимые массы алюмоаммонийных квасцов, шенитов кобальта и магния были взвешены и перетерты в ступке. В заранее взвешенный фарфоровый тигель положили смесь и повторно взвесили тигель. После этого образцы были прокалены на газовой горелке в вытяжном шкафу. Первоначально происходило изменение цвета и образование пористой структуры сине-фиолетового цвета, «зефирки». Затем вещество было взвешено и вновь перетерто в ступке, снова помещено в фарфоровый тигель и прокаливалось на газовой горелке до прекращения выделения газов, изменение цвета уже не наблюдалось. После этого вещество было пересыпано в алундовый тигель и прокаливалось на воздуходувной горелке, постепенно приобретая сине-голубой цвет, характерный для кобальта в тетраэдрическом окружении. Остывшие образцы были отожжены в муфельной печи на 900°C и 1200°C, некоторые – сразу на 1200°C. При этом при увеличении содержания кобальта в шпинели наблюдалось изменение оттенка от бледно-голубого до ярко-синего.

Уравнения протекающих реакций:



формула в-ва	x	1-x	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *24H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	В-д
Mg <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,1	0,9	2,49	0,89	0,11	98%
Mg <sub>0,75</sub> Co <sub>0,25</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,25	0,75	2,4	0,72	0,26	95%
Mg <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,4	0,6	2,32	0,55	0,41	98%
Mg <sub>0,45</sub> Co <sub>0,55</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,55	0,45	2,25	0,40	0,54	99%
Mg <sub>0,3</sub> Co <sub>0,7</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,7	0,3	2,18	0,26	0,66	93%
Mg <sub>0,15</sub> Co <sub>0,85</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,85	0,15	2,11	0,13	0,78	88%
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	0	2,05	0	0,89	80%

формула в-ва	x	2 -x	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> *24H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *12H <sub>2</sub> O	В-д
MgCr <sub>0,2</sub> Al <sub>1,8</sub> O <sub>4</sub>	0,2	1,8	2,219	0,980	0,260	92%
MgCr <sub>0,4</sub> Al <sub>1,6</sub> O <sub>4</sub>	0,4	1,6	1,907	0,947	0,503	88%
MgCr <sub>0,6</sub> Al <sub>1,4</sub> O <sub>4</sub>	0,6	1,4	1,616	0,917	0,731	98%
MgCr <sub>0,8</sub> Al <sub>1,2</sub> O <sub>4</sub>	0,8	1,2	1,342	0,889	0,944	90%
MgCrAlO <sub>4</sub>	1	1	1,085	0,862	1,145	100%
MgCr <sub>1,2</sub> Al <sub>0,8</sub> O <sub>4</sub>	1,2	0,8	0,843	0,837	1,334	90%
MgCr <sub>1,4</sub> Al <sub>0,6</sub> O <sub>4</sub>	1,4	0,6	0,614	0,814	1,512	95%
MgCr <sub>1,6</sub> Al <sub>0,4</sub> O <sub>4</sub>	1,6	0,4	0,398	0,791	1,681	65%
MgCr <sub>1,8</sub> Al <sub>0,2</sub> O <sub>4</sub>	1,8	0,2	0,194	0,770	1,840	93%
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2	0	0	0,750	1,992	93%

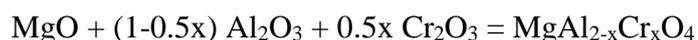
### 3.2.2. Метод гидрокарбонатного соосаждения

Рассчитанные массы прекурсоров были перетерты в ступке, к ним добавили гидрокарбонат натрия NaHCO<sub>3</sub>, взятый в 20% избытке. Предварительно было нагрето 800 мл воды. Большой стакан с горячей водой был поставлен на магнитную мешалку, и маленькими порциями растворяли перетертую смесь, при каждом добавлении веществ происходило вспенивание раствора. Реакционную смесь продолжали перемешивать ещё примерно в течение 1-2 минут.



После этого полученную взвесь голубого оттенка оставили охлаждаться и осаждаться. Когда она отстоялась, слили верхний слой раствора и долили горячей дистиллированной воды. Дождавшись полного осаждения, промывание было проведено повторно. После каждого бралась проба на наличие сульфат-анионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - небольшой объём раствора отбирался в пробирку, к нему добавлялся хлорид бария. Если выпадал белый осадок, доливалось небольшое количество соляной кислоты: если он растворялся, значит, в растворе присутствует карбонат-анион CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, который покинет смесь при прокаливании, следовательно, промывание можно прекратить, в противном случае – в растворе присутствует сульфат-анион, поэтому нужно проводить промывание повторно.

В результате полного избавления раствора от сульфат-анионов полученный осадок фильтровался на бумажном фильтре и сушился при комнатной температуре. После сушки осадок был перетерт в ступке и прокаливался в фарфоровом тигле на газовой горелке для получения оксидов соответствующих металлов, при этом происходило изменение цвета на черный. Полученная смесь оксидов была пересыпана в алундовый тигель и обожжена в муфельной печи при 900°C и 1200°C.



Расчёт необходимого количества веществ:

Реагенты	M	Mg <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	n	m	Mg <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	n	m
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> *24H <sub>2</sub> O	906		0,003	2,49		0,003	2,32
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	395		0,0003	0,11		0,001	0,41
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	360		0,0025	0,89		0,002	0,55
NaHCO <sub>3</sub>	84		0,029	2,41		0,027	2,24

Продукты	m	1-x	x	M	n	Выход
Mg <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,4	0,9	0,1	145,5	0,003	48%
Mg <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,4	0,6	0,4	156	0,003	65%

Реагенты	M	MgAlCrO <sub>4</sub>	n	m	MgAl <sub>0,4</sub> Cr <sub>1,6</sub> O <sub>4</sub>	n	m
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> *24H <sub>2</sub> O	906		0,001	1,085		0,0004	0,398
NH <sub>4</sub> Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *12H <sub>2</sub> O	478		0,0024	1,145		0,0035	1,681
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	360		0,0024	0,862		0,0022	0,791
NaHCO <sub>3</sub>	84		0,025	2,093		0,023	1,920

Продукты	m	1-x	x	M	n	Выход
MgAlCrO <sub>4</sub>	0,4	0,9	0,1	145,5	0,003	58%
MgAl <sub>0,4</sub> Cr <sub>1,6</sub> O <sub>4</sub>	0,4	0,6	0,4	156	0,003	53%

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Шпинели состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Фотографии синтезированных образцов шпинелей приведены в приложении №1. Цвета образцов, полученных спеканием соответствующих смесей шенитов при  $1200^\circ C$ :

x	0,1	0,25	0,4	0,55	0,7	0,85	1
Цвет							

Все образцы, полученные спеканием солей, синего цвета, причем оттенок темнеет при увеличении содержания кобальта. Более детальную информацию о структуре

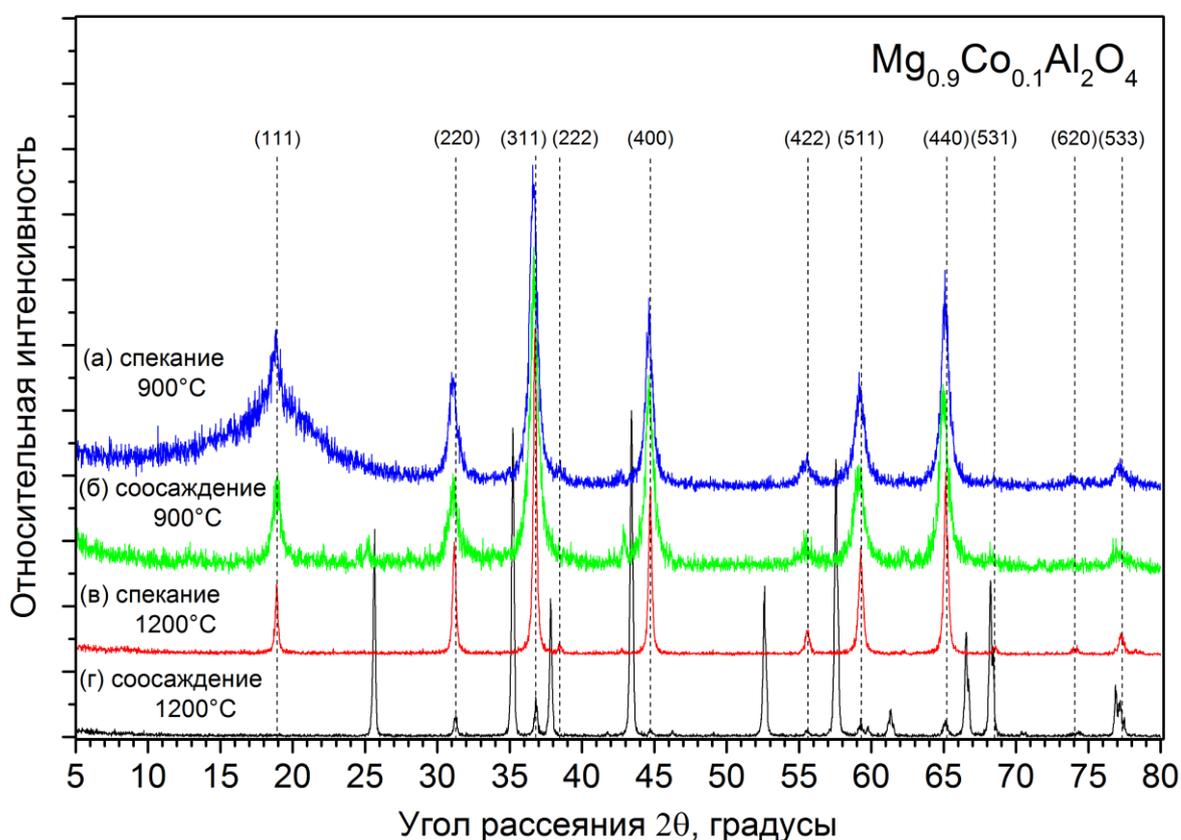


Рис. 2 РФА для образца  $Mg_{0.9}Co_{0.1}Al_2O_4$ , полученного различными методами

образцов можно получить из данных РФА, представленных на Рис. 2

Три варианта синтеза из четырех, представленных на Рис. 2, дают вполне чистую шпинель, о чем свидетельствует совпадение сигналов в спектрах РФА с литературными данными для  $MgAl_2O_4$ , причем после спекания при  $900^\circ C$  более удовлетворительный результат получается при соосаждении – об этом свидетельствует меньшая ширина пиков

на полувысоте во втором случае, что говорит о малости областей когерентного рассеяния и о малом размере кристаллитов согласно уравнению Шеррера. Однако качество шпинели при сосаждении и прокаливании на 900°C уступает таковой при спекании на 1200°C. При прокаливании сосажденного продукта на 1200°C получается не шпинель – вместо характерных рефлексов для шпинели можно наблюдать пики, которые принадлежат оксидам магния и алюминия. При такой температуре гидроксиды успевают разложиться быстрее, чем начать плавиться – значит, оксиды образуются раньше шпинели.

Спектры РФА для всего ряда замещенных шпинелей, синтезированных спеканием смесей шенитов при 1200°C, представлены на Рис. 3 почти не отличаются друг от друга и от обычной шпинели, что свидетельствует о схожести структур, однако при увеличении доли кобальта можно наблюдать уменьшение пиков, характерных для  $MgAl_2O_4$ , например,

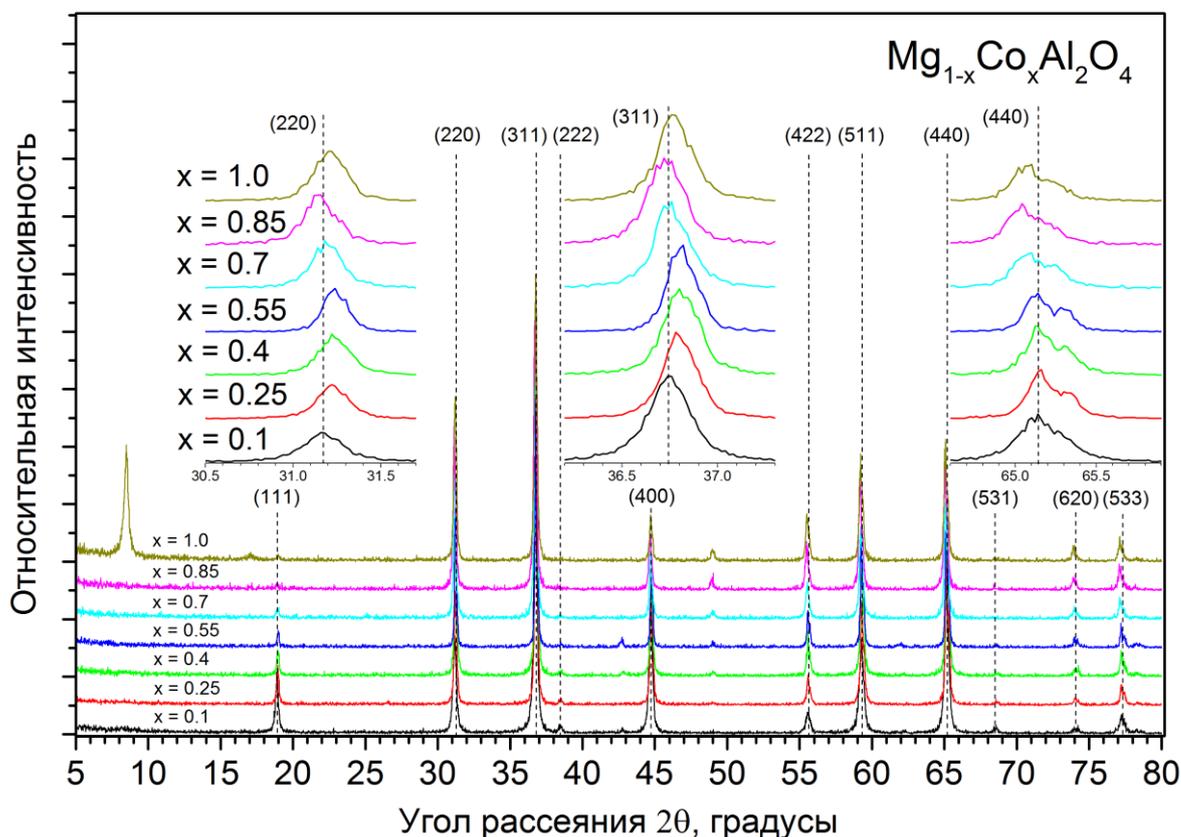


Рис. 3 РФА для образцов состава  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$  (спекание шенитов при 1200°C)

при  $2\theta = 19^\circ$ , и появление пиков, соответствующих  $CoAl_2O_4$  ( $2\theta = 49^\circ$ ).

Кобальт больше похож на магний, чем на алюминий, как по степени окисления, так и по атомному радиусу – значит, логично предположить, что он займет позиции магния. Ионный радиус  $Co^{2+}$  больше ионного радиуса  $Mg^{2+}$  ( $r(Co^{2+}) = 0,74\text{Å}$ ,  $r(Mg^{2+}) = 0,71\text{Å}$ ), следовательно, межплоскостные расстояния и параметр решетки  $a$  должны увеличиваться,

а значит, по закону Брэгга-Вульфа угол рассеяния должен уменьшаться и пики смещаться влево, что, однако, не очевидно из Рис. 3. Тем не менее, математическая обработка данных РФА для этих образцов позволяет вычислить параметр решетки  $a$  для всего ряда и построить зависимость этого параметра от содержания кобальта.

Параметры ячеек для всего ряда были рассчитаны по формуле (4) для каждого сигнала и усреднены. На Рис. 4 представлена зависимость параметра решетки  $a$  от содержания кобальта. Значения для  $x = 0$  ( $a = 8,0788$ ) и  $x = 1$  ( $a = 8,1066$ ) - эталонные данные шпинелей для  $MgAl_2O_4$  и  $CoAl_2O_4$ .

Согласно этим данным, синтезированные шпинели отличаются от эталонных, однако для параметра решетки синтезированных образцов наблюдается линейная зависимость от содержания кобальта, что свидетельствует о справедливости закона Vegarda для этих образцов. Единственный образец, выбивающийся из общей картины –  $Mg_{0,15}Co_{0,85}Al_2O_4$ . Причиной этого, возможно, является случайная ошибка при синтезе.

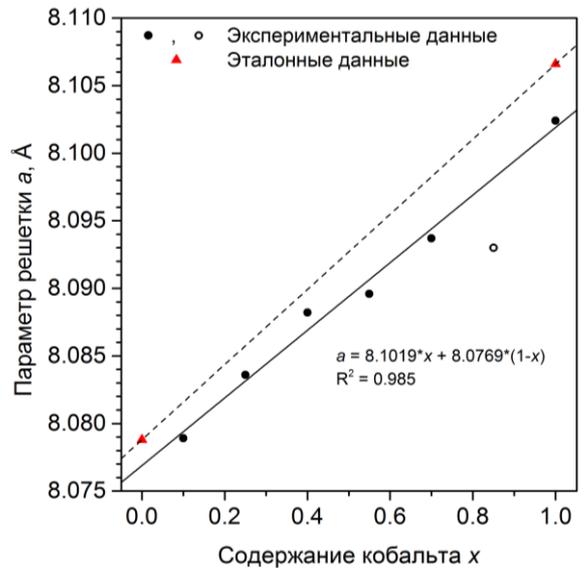


Рис. 4 Зависимость параметра решетки от содержания кобальта для  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Стоит отметить, что разница в эталонном параметре решетки между  $MgAl_2O_4$  и  $CoAl_2O_4$  составляет  $0,0278 \text{ \AA}$  – порядка 0.3%, следовательно, по закону Вульфа-Брэгга:

$$\frac{d_{CoAl_2O_4}}{d_{MgAl_2O_4}} = \frac{\sin \theta_{MgAl_2O_4}}{\sin \theta_{CoAl_2O_4}}$$

$$\sin \theta_{CoAl_2O_4} = \frac{1}{1.003} \sin \theta_{MgAl_2O_4} = 0.997 \sin \theta_{MgAl_2O_4}$$

А значит, для наиболее интенсивного сигнала  $\theta_{MgAl_2O_4} \approx 36.6$  сдвиг составит порядка 0.1 градуса, что сложно заметить для единичного пика на фоне общей флуктуации дифракционной картины. Таким образом можно объяснить отсутствие ярко выраженного тренда на Рис. 3.

## 4.2. Шпинели состава $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$

Фотографии синтезированных образцов шпинелей приведены в приложении №1. Цвета образцов, полученных спеканием соответствующих смесей шенитов при  $1200^\circ\text{C}$ :

х	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2
Цвет										

Цвет образцов меняется от светло-розового до темного хаки при увеличении доли допирующего агента, что ожидаемо для допирования ионами трехвалентного хрома.

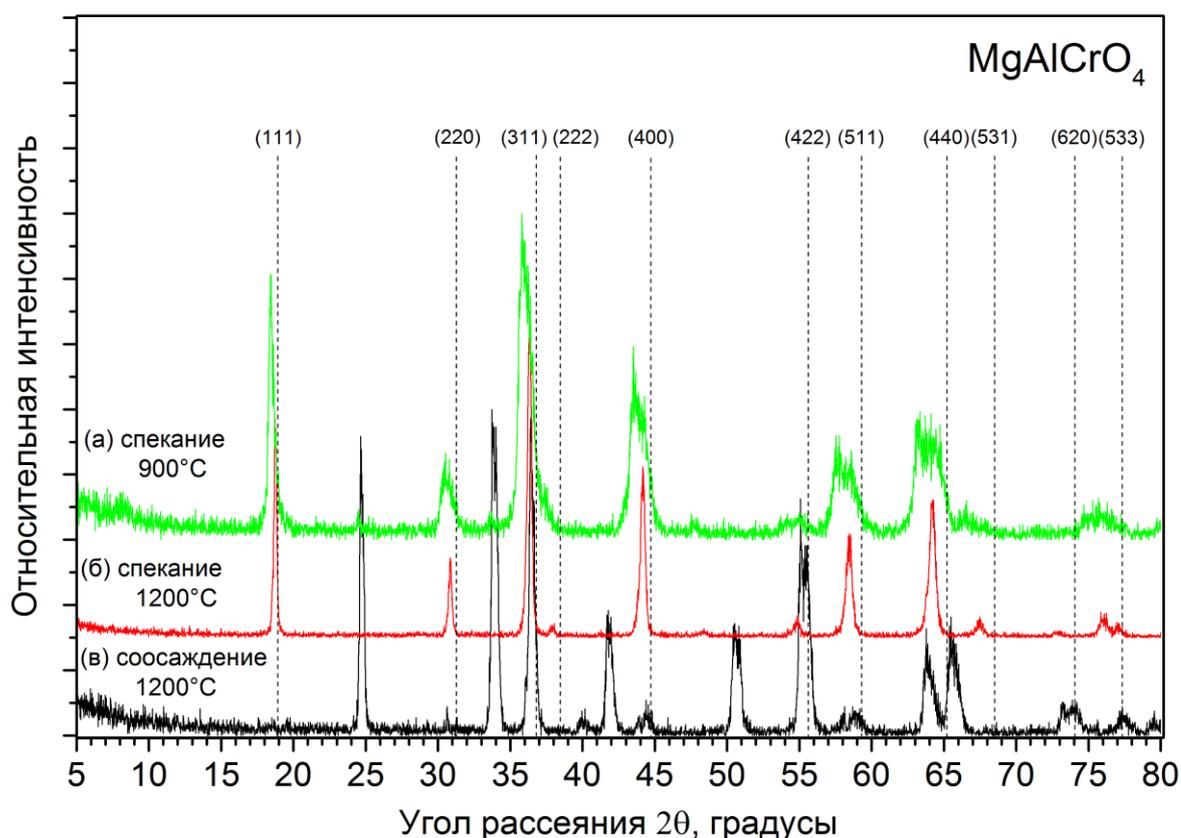


Рис. 5 РФА для образца  $MgAlCrO_4$ , полученного различными методами

В целом результаты РФА схожи с представленными на Рис. 2. Два метода из трех, спекание при  $900^\circ\text{C}$  и  $1200^\circ\text{C}$ , дают достаточно чистый продукт. Результат после спекания при  $900^\circ\text{C}$  так же менее качествен, чем при  $1200^\circ\text{C}$  – ширина пиков на полувысоте в первом случае намного больше, чем во втором, что свидетельствует о меньшем размере кристаллитов. Соосаждение при  $1200^\circ\text{C}$  так же, как и в случае с кобальтом, дает не шпинель, а оксиды магния, алюминия и хрома, образовавшиеся после разложения гидроксидов.

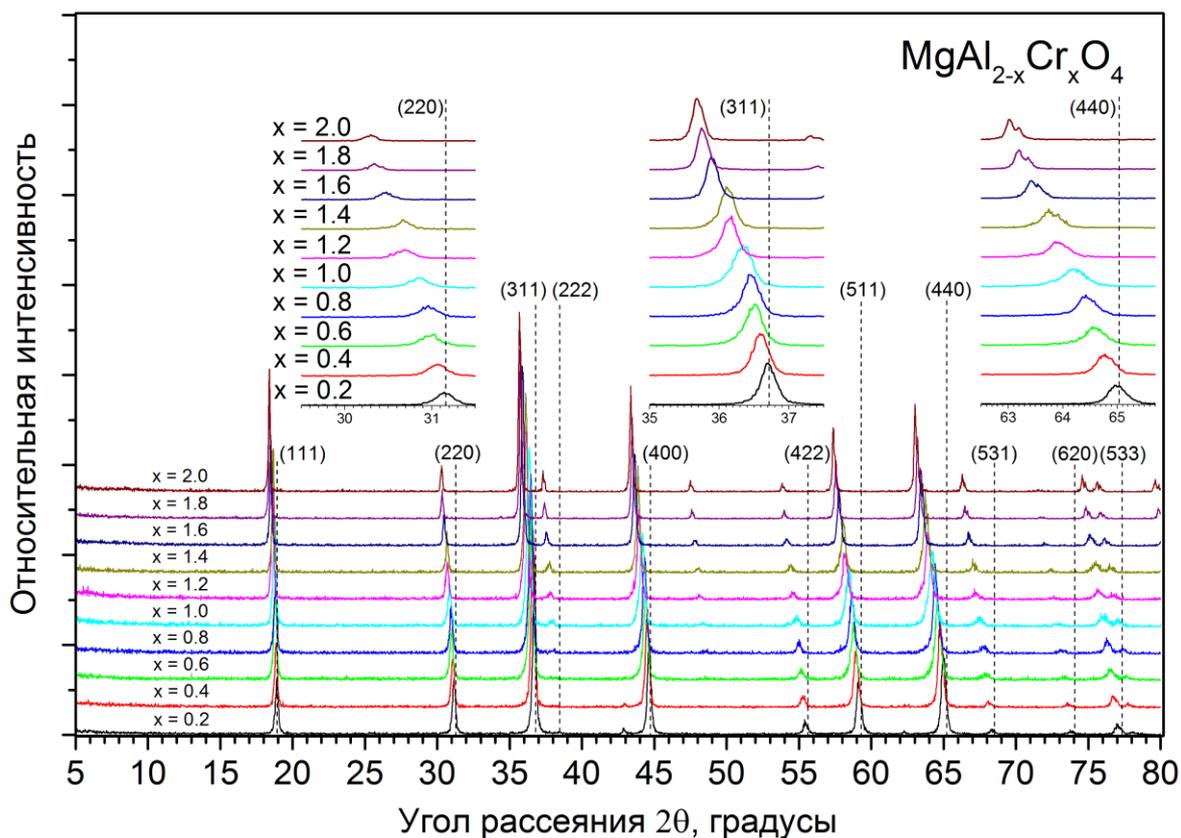


Рис. 7 РФА для образцов состава  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  (спекание шенитов при  $1200^\circ C$ )

Ион хрома  $Cr^{3+}$  более крупный, чем ион алюминия  $Al^{3+}$  ( $r(Cr^{3+}) = 0,61 \text{ \AA}$ ,  $r(Al^{3+}) = 0,53 \text{ \AA}$ ), следовательно, стоит ожидать увеличения межплоскостного расстояния и, соответственно, уменьшение угла рассеяния. При этом разница в размерах алюминия и хрома составляет 15% против 4% разницы в размерах кобальта и магния, а значит, сдвиг сигналов в РФА должен был более заметен, что и подтверждают дифрактограммы на Рис. 7. Также при  $2\theta = 37^\circ$  и  $2\theta = 48^\circ$  можно наблюдать постепенное увеличение пиков, принадлежащих полностью замещенной хромом шпинели  $MgCr_2O_4$ .

Зависимость параметра решетки  $a$  от содержания хрома приведена на Рис. 6. Значения для  $x = 0$  ( $a = 8,0831$ ) и  $x = 1$  ( $a = 8,3342$ ) – эталонные данные для шпинелей  $MgCr_2O_4$  и  $MgAl_2O_4$ . Согласно этим данным, между параметром решетки и долей хрома существует четкая линейная корреляция, что свидетельствует о справедливости закона Вегарда для этих соединений.

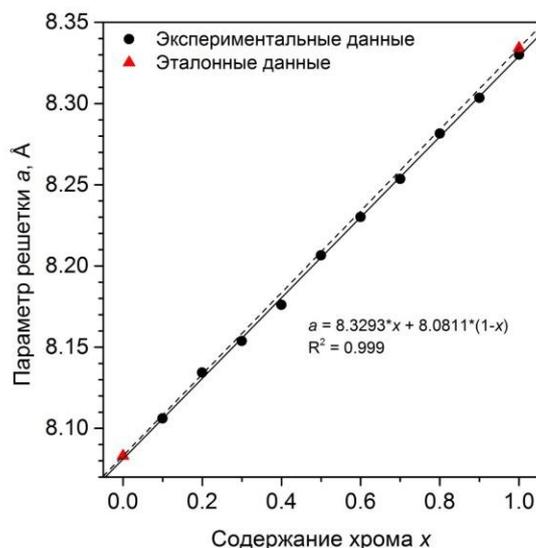


Рис. 6 Зависимость параметра решетки от содержания кобальта для  $MgAl_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$

## 5. ВЫВОДЫ

1. Шпинели состава  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$  и  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  были синтезированы различными методами;
2. Приобретены навыки работы с программой WinXPow и обработки результатов анализов с ее помощью (нахождение подходящих соединений, уточнение положения пиков, расчет параметров элементарной ячейки);
3. Спекание двойных солей при  $1200^\circ C$  было признано оптимальным методом для синтеза шпинелей заданного состава, поскольку при этом получают более кристаллические образцы с большим выходом.
4. При увеличении доли допирующего агента увеличивается интенсивность окраски;
5. Параметр элементарной ячейки линейно растет при увеличении концентрации замещающего иона при постоянной температуре, что свидетельствует о справедливости закона Vegarda для исследуемых соединений.

## 6. Список используемой литературы

1. Edwin H. Walker Jr., John Wesley Owens, Marcus Etinne and Don walker, Mater. Res. Bull. 37 (2002) 1041–1050.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 1: Пер. с англ. - М.: Мир, 1988. – 559 с.,
3. Daliya S. Mathew, Ruey-Shin Juang. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions // Chemical Engineering Journal - 2007
4. Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносков Методическая разработка к практикуму "Начала химического эксперимента";
5. Leila Torkian, Maryam Daghighi, and Zahra Boorboor. Simple and Efficient Rout for Synthesis of Spinel Nanopigments // Journal of Chemistry – 2013,
6. Vikash Kumar Tripathi, Rajamani Nagarajan. Rapid Synthesis of Mesoporous, Nano-Sized  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  and Its Catalytic Properties // Journal of the American Ceramic Society – 2015

## 7. Приложение №1 – фотографии конечных образцов

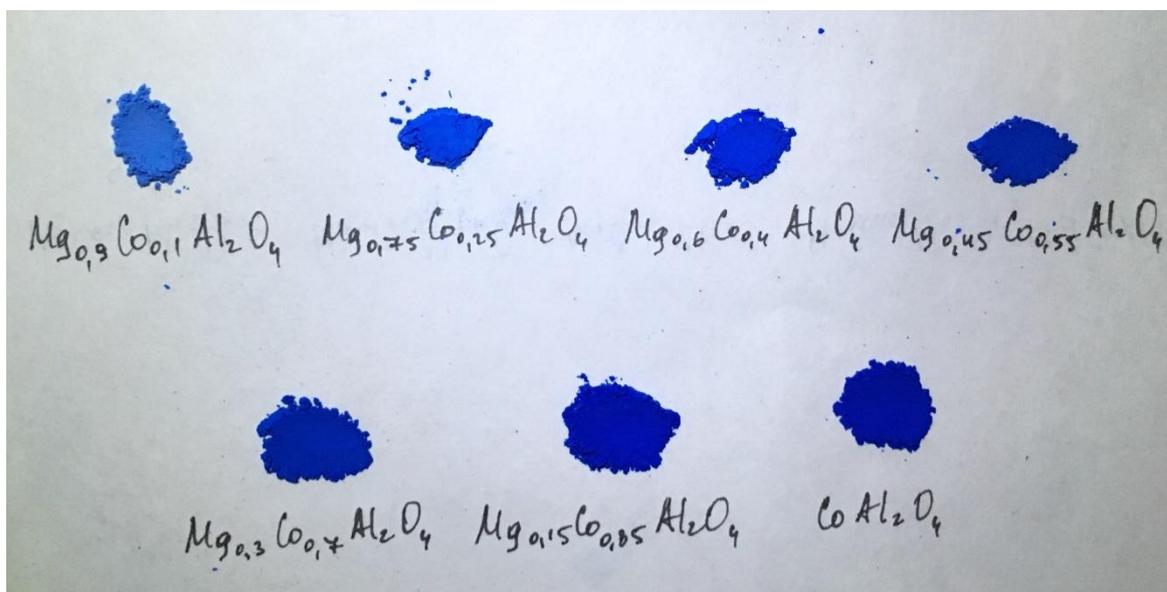


Рис. 9 Шпинели состава  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ , полученные спеканием шенитов при  $1200^\circ C$

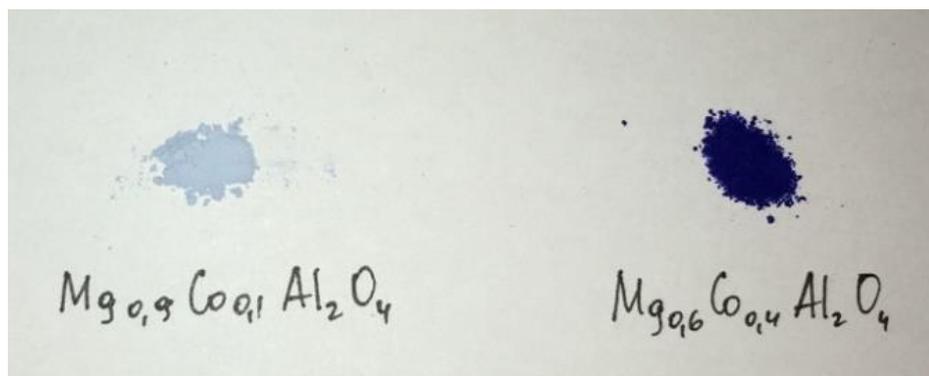


Рис. 8 Образцы состава  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ , полученные соосаждением гидроксидов и прокаливанием при  $1200^\circ C$

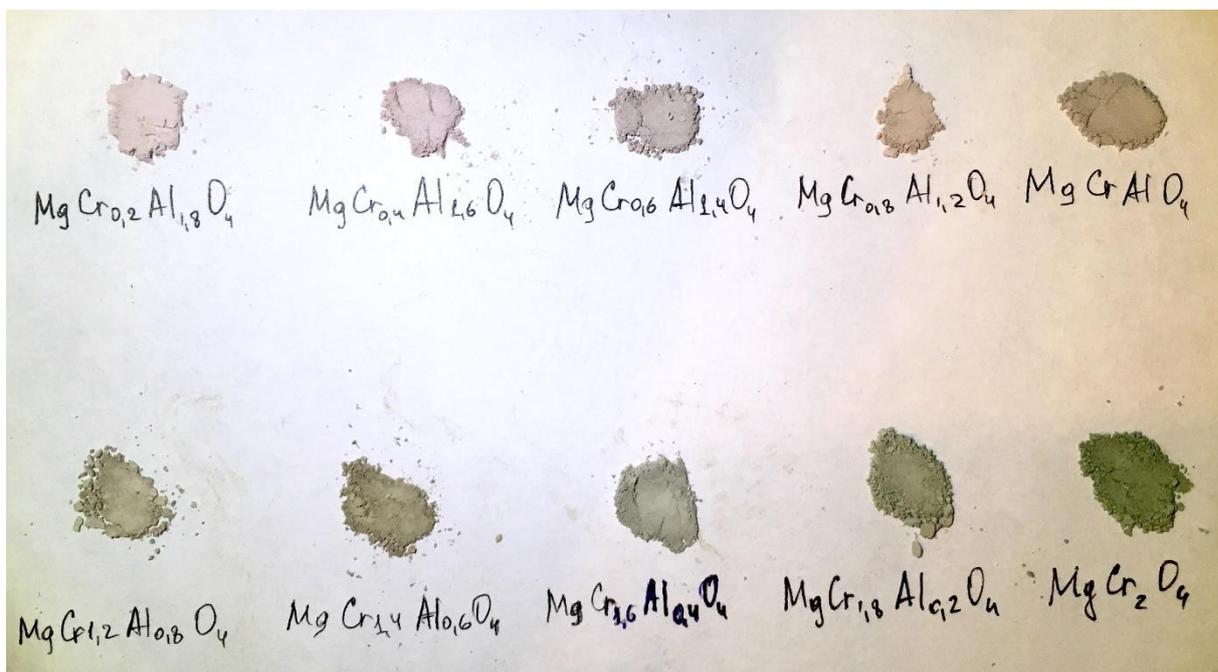


Рис. 10 Шпинели состава  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ , полученные спеканием шенитов при  $1200^\circ C$

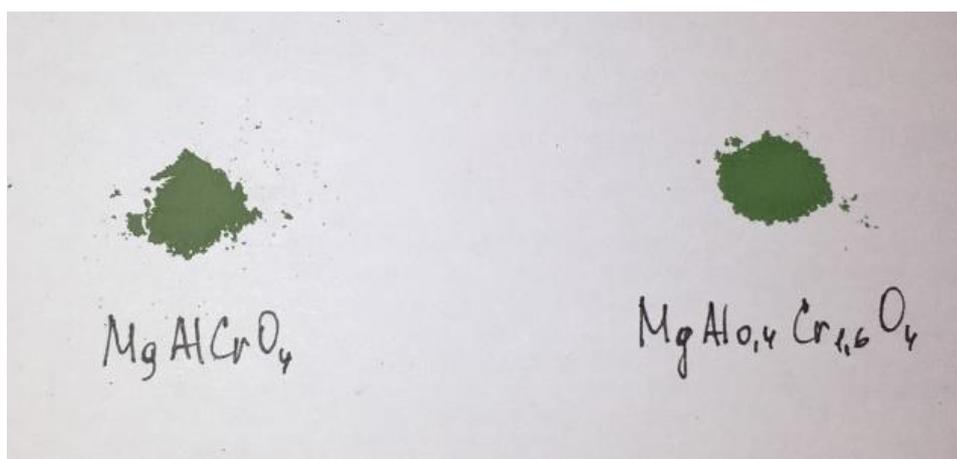


Рис. 11 Образцы состава  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ , полученные соосаждением гидроксидов и прокаливанием при  $1200^\circ C$