

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]

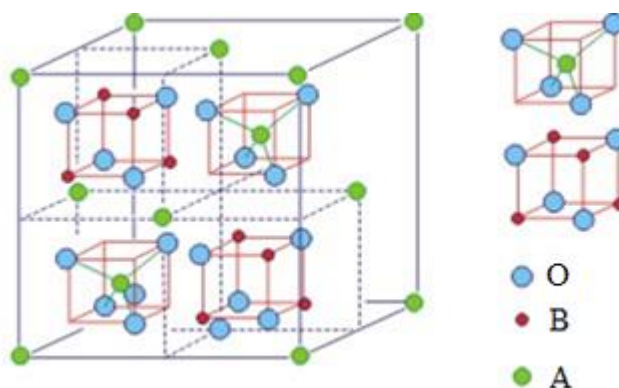
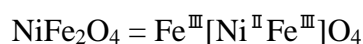
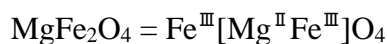
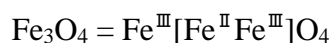


Рис. 1 Строение шпинели AB_2O_4

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, MgAl_2O_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 Cr^{3+}); сапфировая шпинель - голубая до синей (до 3,5% Fe^{2+}); хлоршпинель - травяно- и оливково-зеленая (до 7% иона Fe^{3+}); плеонаст, или цейлонит, - непрозрачная черно-зеленая до черной (до 15% 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 MgAl_2O_4) и нерастворимы в воде, кислотах и щелочах. Первый метод получения состоит в спекании оксидов AO и B_2O_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 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 λ – длина волны облучения, n – порядок дифракционного максимума, d – межплоскостное расстояние, θ – 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, β – 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

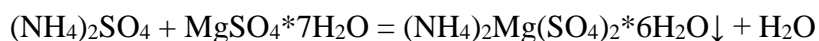
3.1. Синтез прекурсоров

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%).

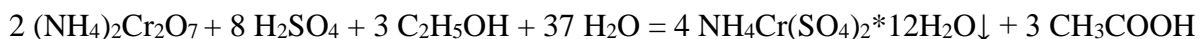
Кобальто-аммонийный шенит был получен по аналогичной методике 11 г (0,039 моль) сульфата кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в качестве исходного вещества. Выход $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ составил 5,8 г (58%).

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.



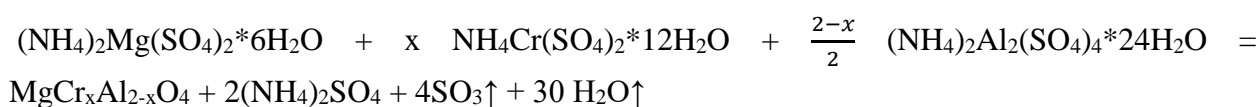
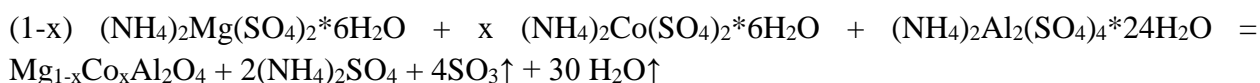
Выпавшие кристаллы были отделены от маточного раствора, перенесены на стеклянный фильтр и промыты водой с помощью водоструйного насоса. После квасцы были высушены на воздухе в чашке Петри в течение 7 дней. Выход составил 42,3 г (74,2%).

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:

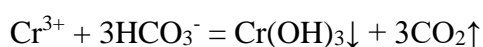
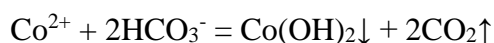
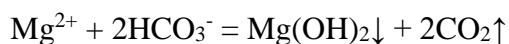


формула в-ва	x	1-x	(NH ₄) ₂ Al(SO ₄) ₂ *24H ₂ O	(NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	(NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	В-д
Mg _{0,9} Co _{0,1} Al ₂ O ₄	0,1	0,9	2,49	0,89	0,11	98%
Mg _{0,75} Co _{0,25} Al ₂ O ₄	0,25	0,75	2,4	0,72	0,26	95%
Mg _{0,6} Co _{0,4} Al ₂ O ₄	0,4	0,6	2,32	0,55	0,41	98%
Mg _{0,45} Co _{0,55}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

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

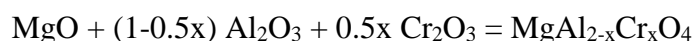
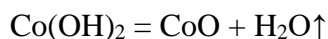
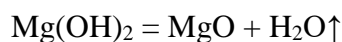
3.2.2. Метод гидрокарбонатного соосаждения

Рассчитанные массы прекурсоров были перетерты в ступке, к ним добавили гидрокарбонат натрия NaHCO₃, 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 SO₄²⁻ - 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 CO₃²⁻, 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	$\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	n	m	$\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$	n	m
$(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	906		0,003	2,49		0,003	2,32
$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	395		0,0003	0,11		0,001	0,41
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	360		0,0025	0,89		0,002	0,55
NaHCO_3	84		0,029	2,41		0,027	2,24

Продукты	m	1-x	x	M	n	Выход
$\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,4	0,9	0,1	145,5	0,003	48%
$\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,4	0,6	0,4	156	0,003	65%

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

Продукты	m	1-x	x	M	n	Выход
MgAlCrO ₄	0,4	0,9	0,1	145,5	0,003	58%
MgAl _{0,4} Cr _{1,6} O ₄	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°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

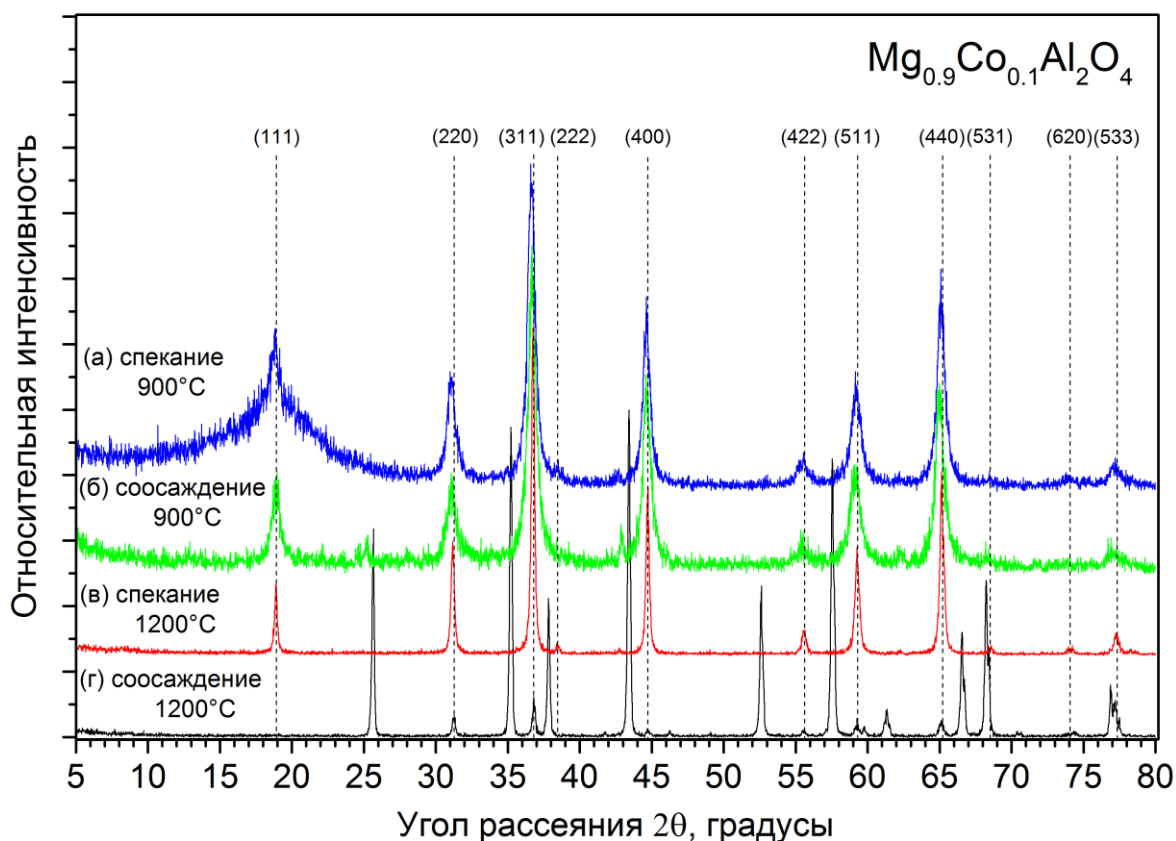


Рис. 2 РФА для образца $Mg_{0.9}Co_{0.1}Al_2O_4$, полученного различными методами

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°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,

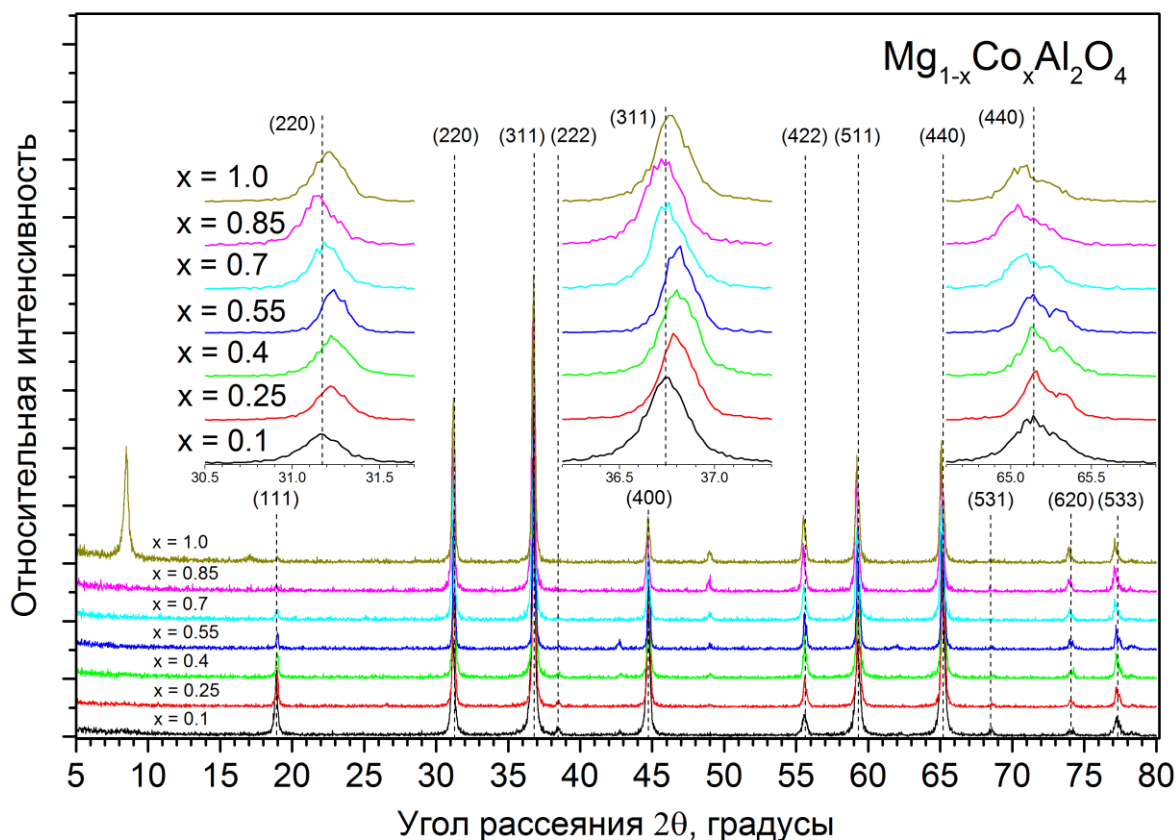


Рис. 3 РФА для образцов состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ (спекание шенитов при 1200°C)

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.

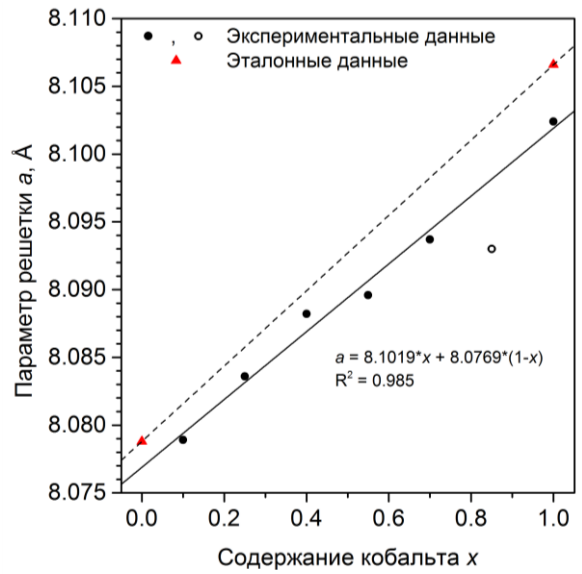


Рис. 4 Зависимость параметра решетки от содержания кобальта для $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$

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°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.

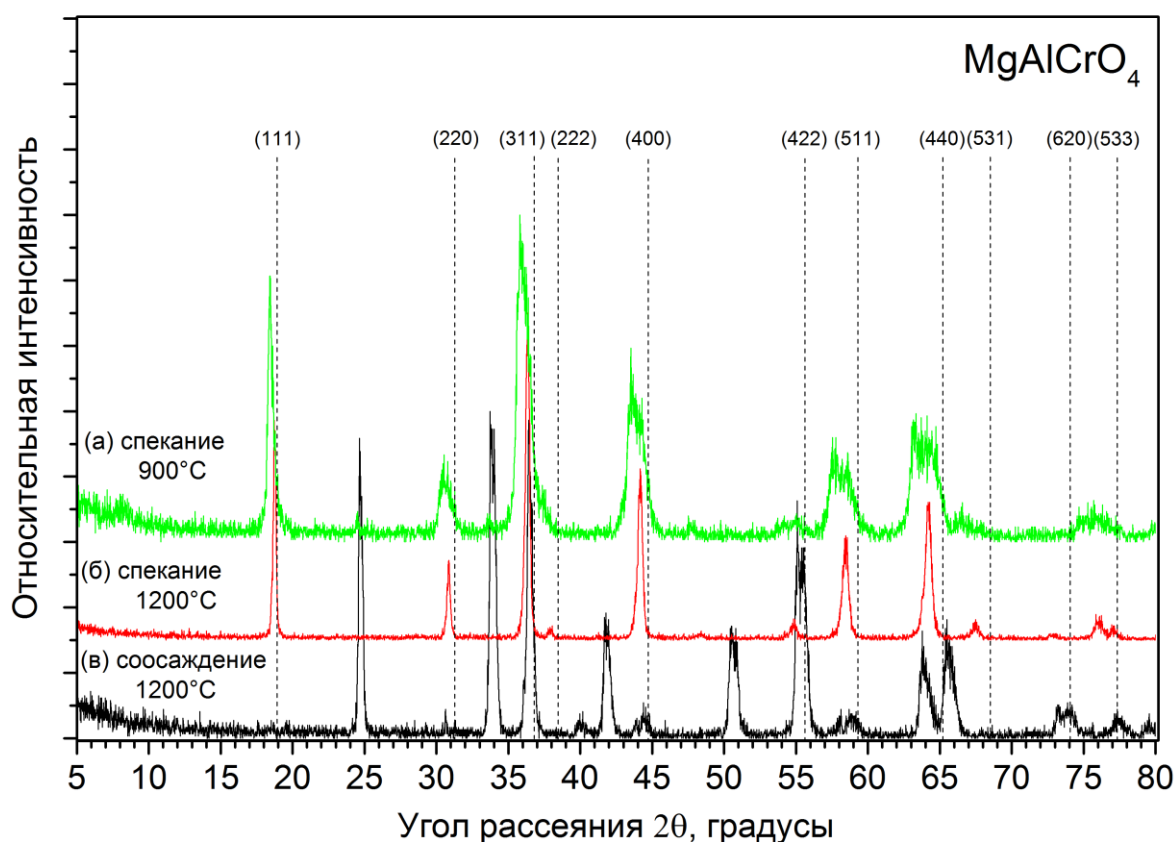


Рис. 5 РФА для образца $MgAlCrO_4$, полученного различными методами

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

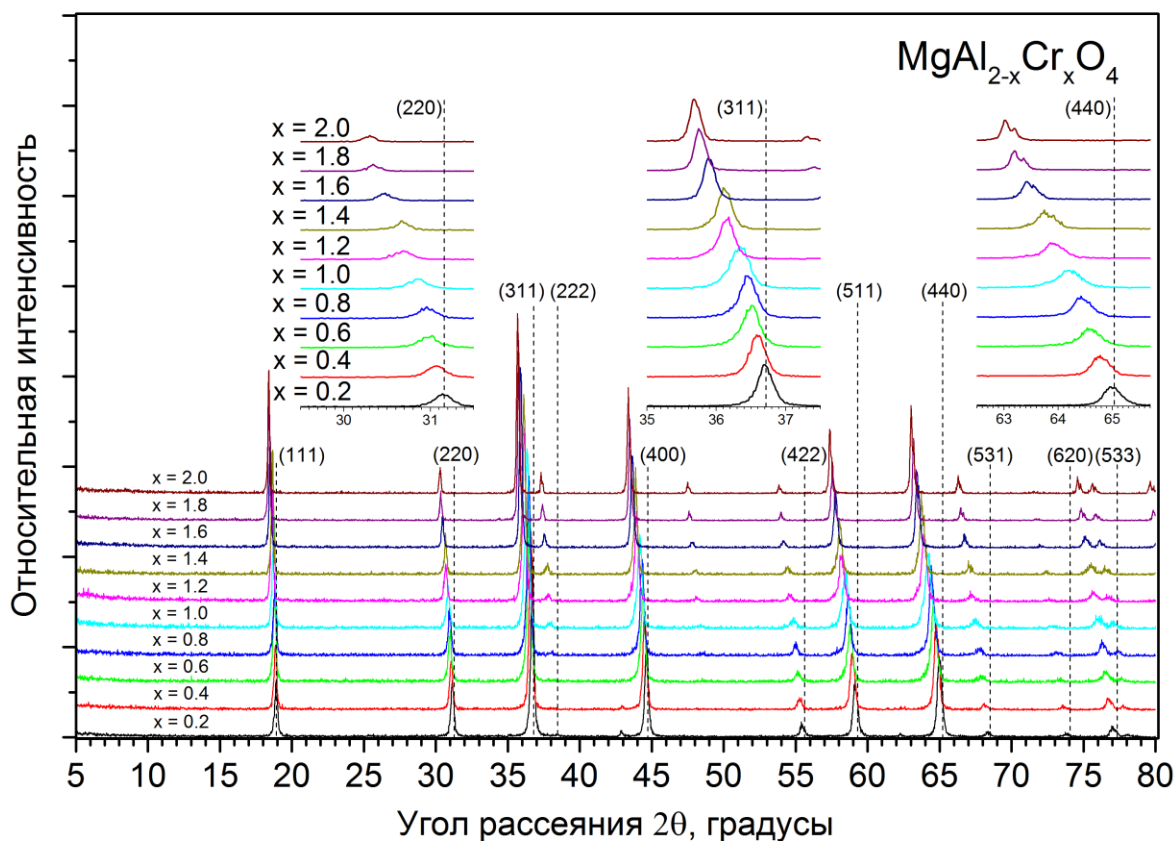


Рис. 7 РФА для образцов состава $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ (спекание шенитов при $1200^\circ C$)

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.

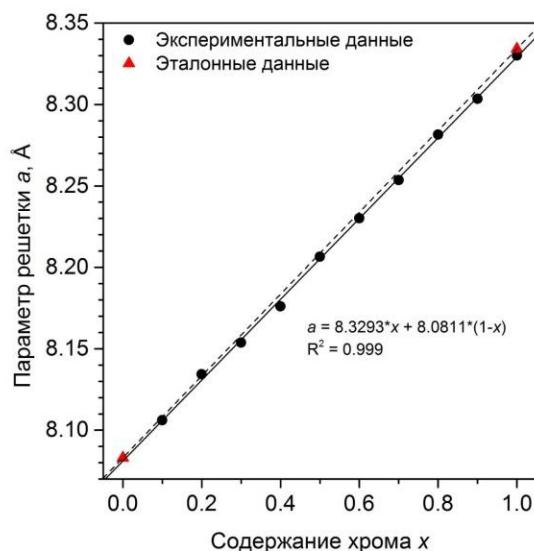


Рис. 6 Зависимость параметра решетки от содержания кобальта для $MgAl_{2(1-x)}Cr_{2x}O_4$

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°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 MgCr_2O_4 and Its Catalytic Properties // Journal of the American Ceramic Society – 2015

7. Приложение №1 – фотографии конечных образцов

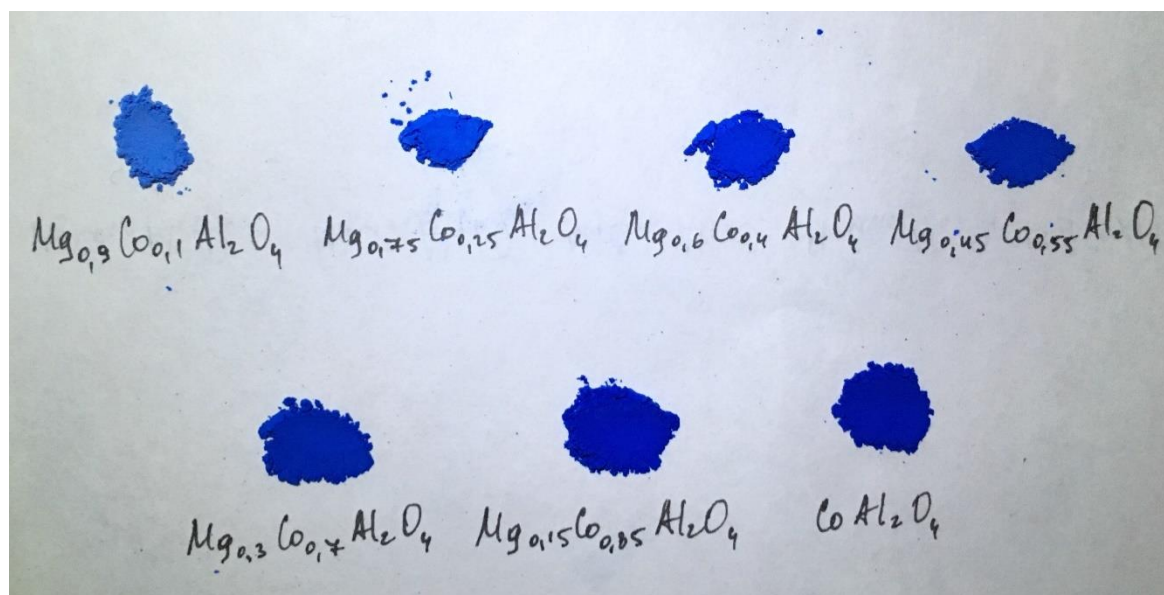


Рис. 9 Шпинели состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$, полученные спеканием шенитов при $1200^\circ C$

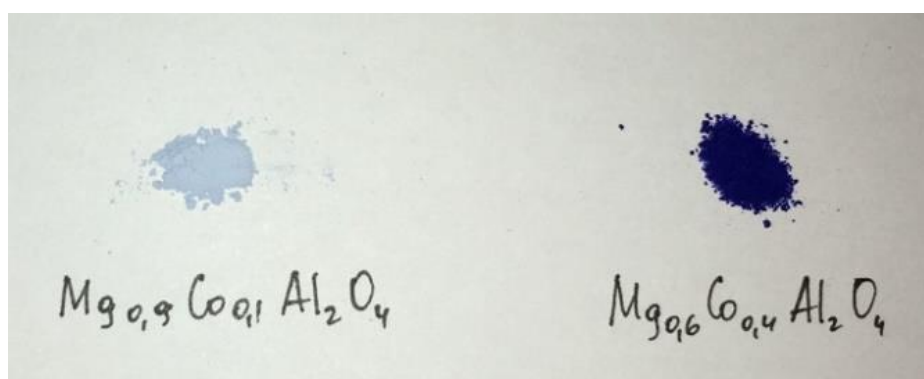


Рис. 8 Образцы состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$, полученные соосаждением гидроксидов и прокаливанием при $1200^\circ C$

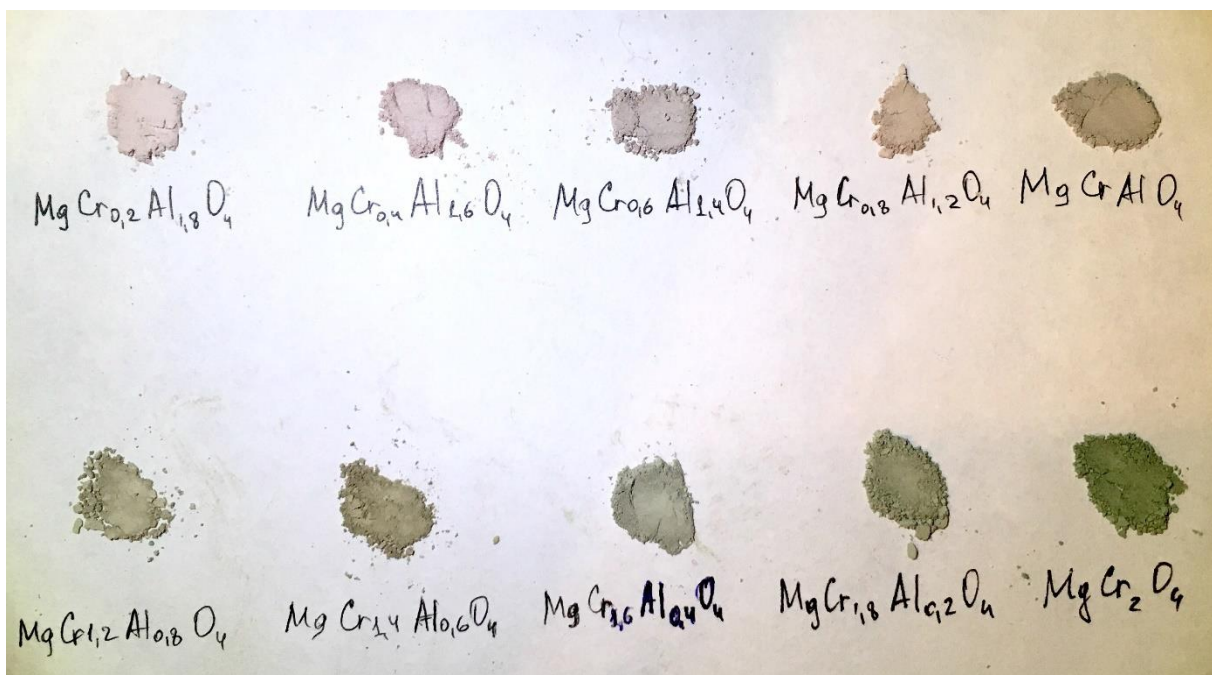


Рис. 10 Шпинели состава $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$, полученные спеканием шенитов при $1200^\circ C$

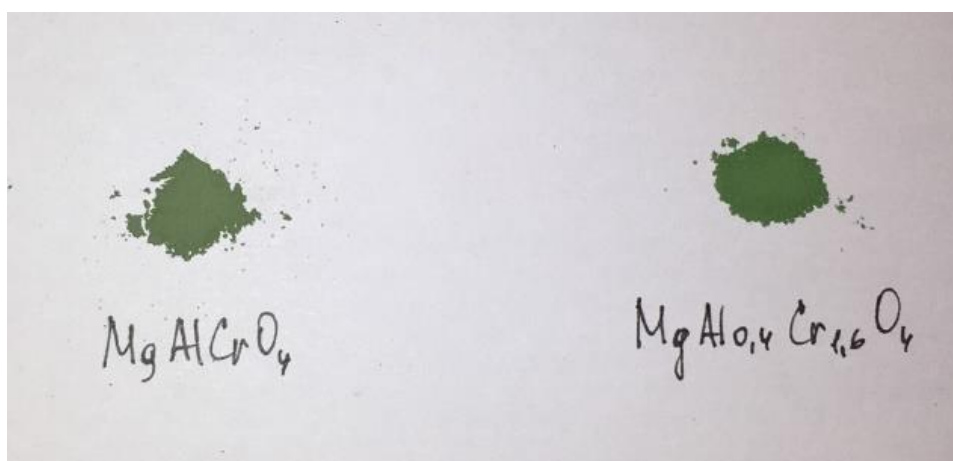


Рис. 11 Образцы состава $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$, полученные соосаждением гидроксидов и прокаливанием при $1200^\circ C$