

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

Отчёт по десятидневному практикуму:
Синтез и исследование шпинелей состава
 $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ и $Zn_{1-x}Co_xA_2O_4$.

Выполнили:
Башкиров А.Д.
Лакиенко Г.П.

Руководители:
Жиров А.И.
Брылев О.А.
Зыкин М.А.
Григорьева А.В.

Москва
2017

Оглавление	
Цели.....	2
Введение.....	3
Экспериментальная часть.....	5
Анализ веществ.....	9
Выводы.....	14
Использованная литература.....	15

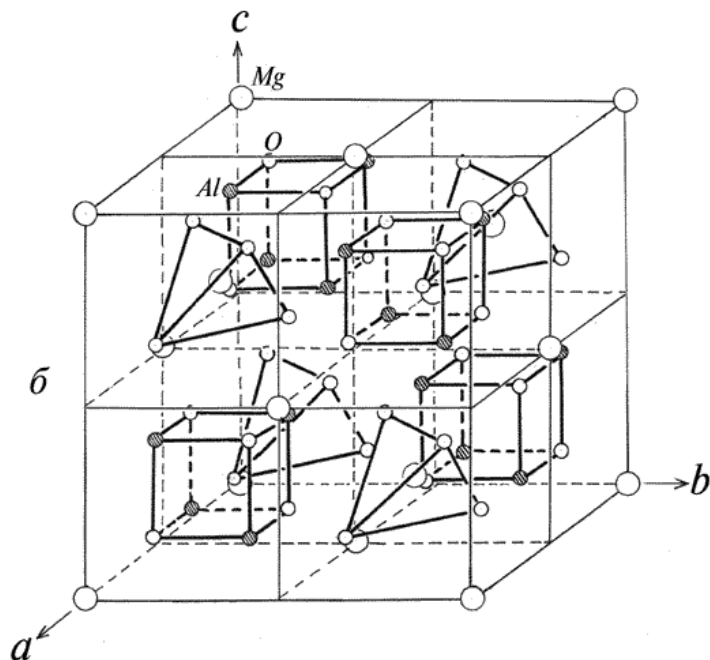
Цели

Цели нашей работы были следующие:

- Получить базовые навыки работы в лаборатории
- Синтезировать ряд твердых растворов на основе $MgAl_2O_4$ - $CoAl_2O_4$ и $ZnAl_2O_4$ - $CoAl_2O_4$ несколькими способами и определить преимущества и недостатки методов.
- Исследовать изменение окраски образцов в зависимости от состава
- Ознакомиться с методом рентгенофазового анализа и получить навыки обработки результатов РФА

Введение

Среди многообразия химических веществ встречаются соединения со структурным типом шпинели, родоначальником которого является группа одноименных минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 , где А,В - $Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{4+}$ и другие. Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В. В зависимости от содержания преобладающего катиона М различают группы: алюмошпинели, ферришпинели, хромошпинели, титаношпинели. 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 (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров — катионами M^{3+} ; обращенные (8 тетраэдров занято M^{2+} , 16 октаэдров - $8A^{2+}$ и $8M^{4+}$, причем катионы A^{2+} и M^{4+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно); смешанные.



Замещенные шпинели (атомы одного или нескольких элементов состава заменяются другими) используются как термостойкие красители, т.к. благодаря степени замещения хромофора (замещенного атома, придающего образцу окраску) можно варьировать оттенок. 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 4

окрашивать ее в различные цвета. Природные шпинели представляют ценность как полудрагоценные камни: благородная шпинель ($MgAl_2O_4$), хромовая шпинель – пикотит ($MgCr_xAl_{2-2x}O_4$), цинковая шпинель – ганит ($ZnAl_2O_4$). Для образования шпинели требуются достаточно высокие температуры, вследствие малой подвижности ионов в твердых телах. Исходя из правила Таммана для реакции между MgO и Al_2O_3 необходимо достичь температуры $\sim 1200^\circ C$. Но скорость реакции между твердыми оксидами крайне мала, т.к. ее лимитирующей стадией является диффузия реагентов в слое продукта, разделяющем исходные вещества. Для замещенных шпинелей температура синтеза, как правило, понижается, а физические и химические свойства таких веществ практически не изменяются, что делает их менее энергозатратными при получении в промышленности.

Экспериментальная часть

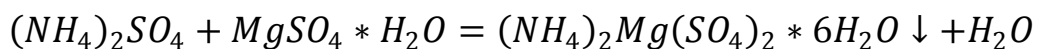
Синтез прекурсоров.

Магниево-аммонийный шенит

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. Первоначально в горячей воде (45 мл) было растворено 26,4 г сульфата аммония. После полного растворения последнего в раствор при постоянном перемешивании было добавлено 50 г 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 33 г (50%).

Остальные прекурсоры мы нашли уже готовые на практикуме

Получение шпинелей

Решено было синтезировать шпинель используя два разных метода гомогенизации.

Спекание шёнитов и квасцов

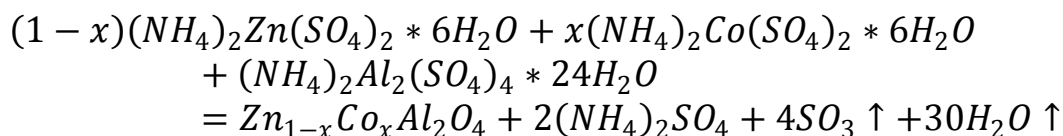
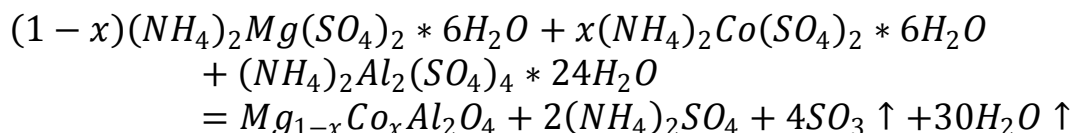
Необходимые массы алюмоаммонийных квасцов, шенитов кобальта, магния и были взвешены и перетерты в ступке. Смесь положили в заранее взвешенный фарфоровый тигель. После этого образцы были прокалены на газовой горелке в вытяжном шкафу для разложения сульфата аммония и удаления кристаллизационной воды. Выделяющиеся газы окрашивали смоченную водой универсальную индикаторную бумагу в синий цвет, что свидетельствует о выделении аммиака. Первоначально происходило изменение цвета и образование пористой структуры розоватого цвета, «зефирки».



После того как газ перестал выделяться, тигель сняли с горелки, вещество взвесили и пересыпали в алундовый тигель и прокаливали на воздуходувной горелке до прекращения выделения газа, образец начал приобретать сине-голубой цвет, характерный для кобальта в тетраэдрическом окружении. Остывшие образцы были снова взвешены и перетерты, а после отожжены в муфельной печи на 900°C и 1200°C. При этом при увеличении содержания кобальта в шпинели наблюдалось изменение оттенка от бледно-голубого до ярко-синего.



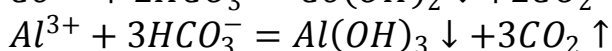
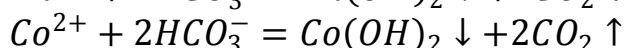
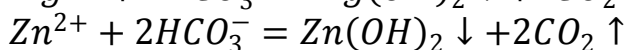
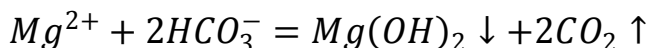
Аналогично прокаливали смесь алюмоаммонийных квасцов и шенитов кобальта и цинка. Также наблюдалось изменение окраски.



Формула	$Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$			$Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$		
Замещение	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3
Изначальная смесь(г.)	4,36	4,27	4,19	3,58	3,59	3,61
После газовой горелки(г.)	2,14	2,03	1,73	1,8	1,66	1,75
После воздуходувной горелки(г.)	0,9	0,85	0,89	0,34	0,87	0,73
После печи(900°C)(г.)	0,52	0,51	0,46	0,11	0,49	0,47
После печи(1200°C)(г.)	0,48	0,47	0,42	0,09	0,46	0,43
Выход	96%	94%	84%	18%	92%	86%

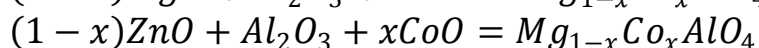
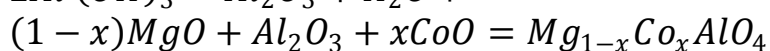
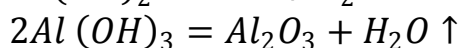
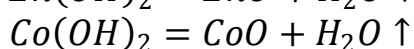
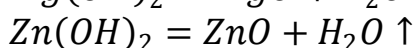
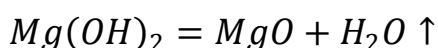
Метод гидрокарбонатного соосаждения

Рассчитанные массы прекурсоров были перетерты в ступке, к ним добавили гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$, взятый в 20% избытке. Предварительно было нагрето 800 мл воды. Большой стакан с горячей водой был поставлен на магнитную мешалку. Растворяли перетертую смесь маленькими порциями, при каждом добавлении веществ происходило вспенивание раствора. Реакционную смесь продолжали перемешивать ещё примерно в течение 1-2 минут.



После этого полученную взвесь розового 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_4^{2-} - небольшой объём раствора отбирался в пробирку, к нему добавлялся хлорид бария. Выпадение белого осадка свидетельствовало о наличии сульфат-анионов в растворе, значит промывание нужно проводить повторно до того, как сульфат бария перестанет выпадать.

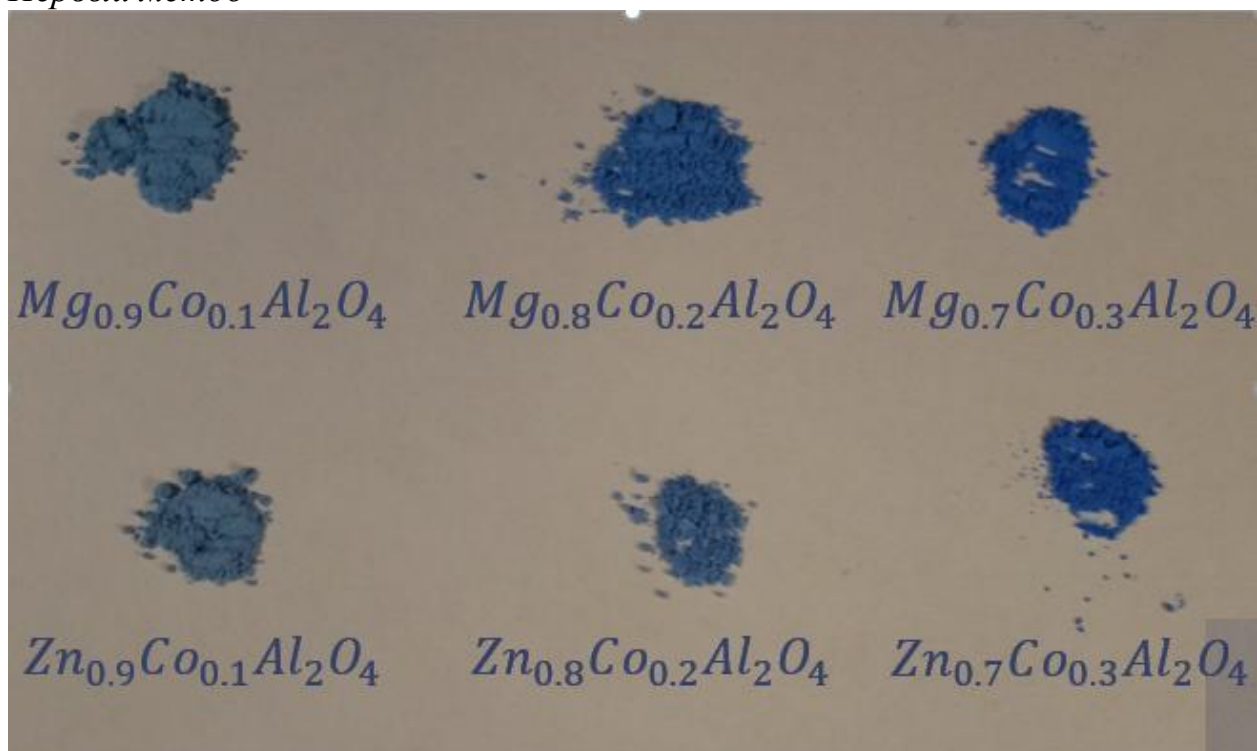
В результате полного избавления раствора от сульфат-анионов полученный осадок фильтровался на бумажном фильтре и сушился при комнатной температуре. После сушки осадок был взвешен перетерт в ступке и прокаливался в фарфоровом тигле на газовой горелке для получения оксидов соответствующих металлов, при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



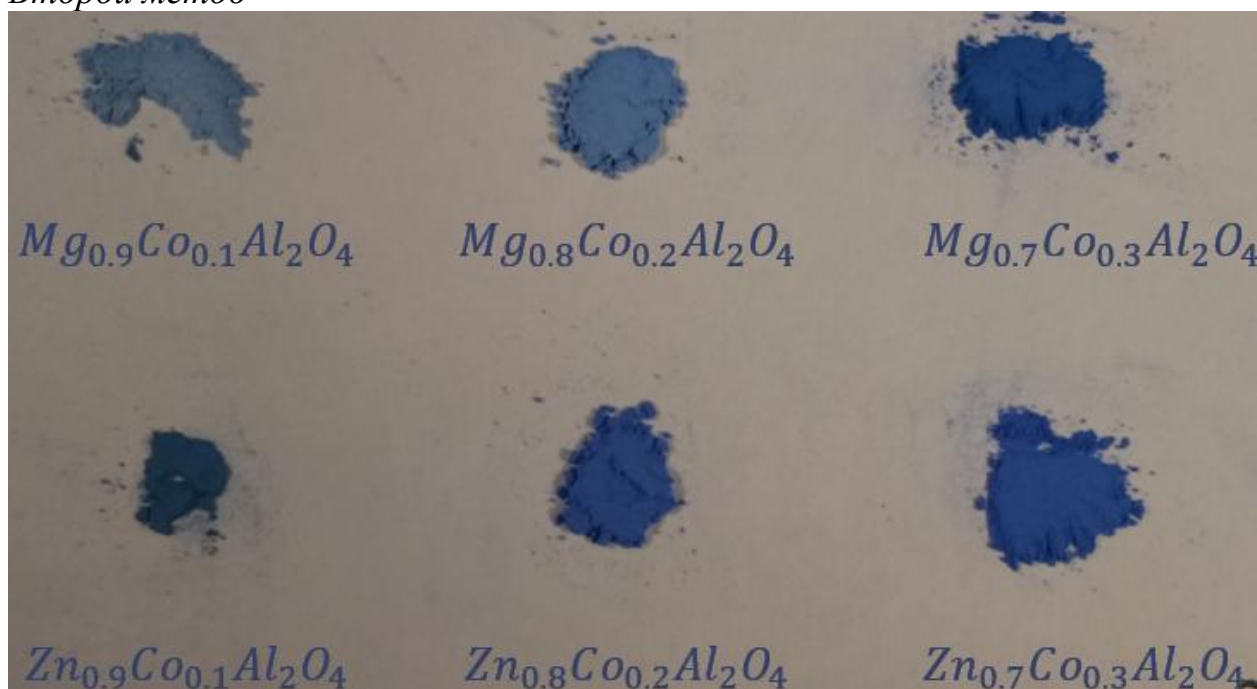
Формула	$Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$			$Zn_{1-x}Co_xA_2O_4$		
Замещение	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3
Изначальная смесь(г.)	4,36	4,27	4,19	3,58	3,59	3,61
После осаждения(г.)	0,52	0,42	0,45	0,68	0,65	0,55
После газовой горелки(г.)	0,34	0,31	0,3	0,46	0,44	0,37
После печи(900°C)(г.)	0,24	0,23	0,2	0,39	0,37	0,28
После печи(1200°C)(г.)	0,22	0,2	0,19	0,38	0,36	0,25
Выход	44%	40%	38%	76%	72%	50%

Анализ веществ

На фотографиях видно как происходит изменение окраски шпинелей
Первый метод



Второй метод

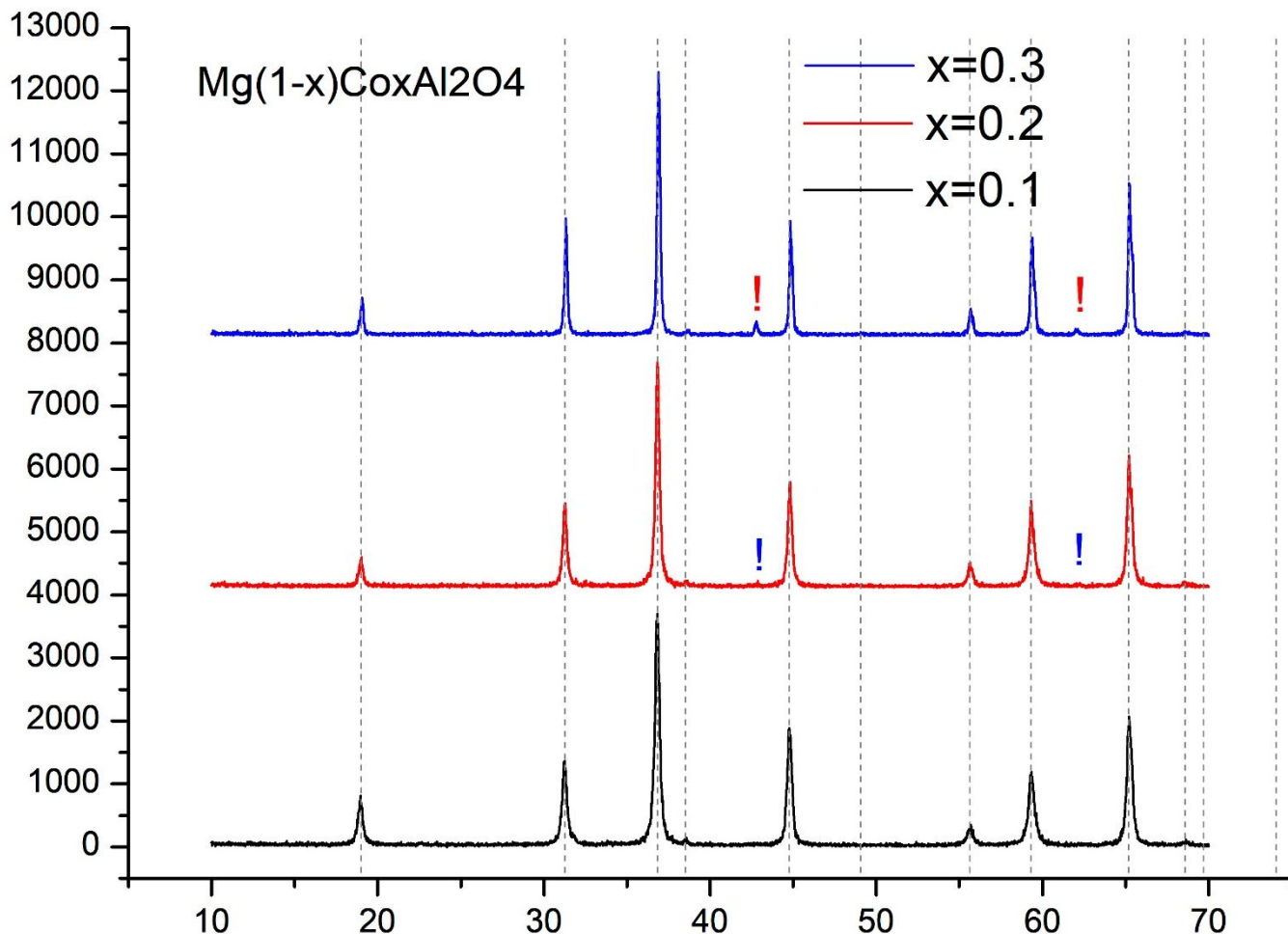


После обжига в печи образцы шпинелей были проанализированы с помощью рентгенофазового анализа(РФА). Полученные результаты обрабатывались с помощью программы WinXrow. Образцы были

исследованы на однофазность, были рассчитаны параметры элементарной ячейки.

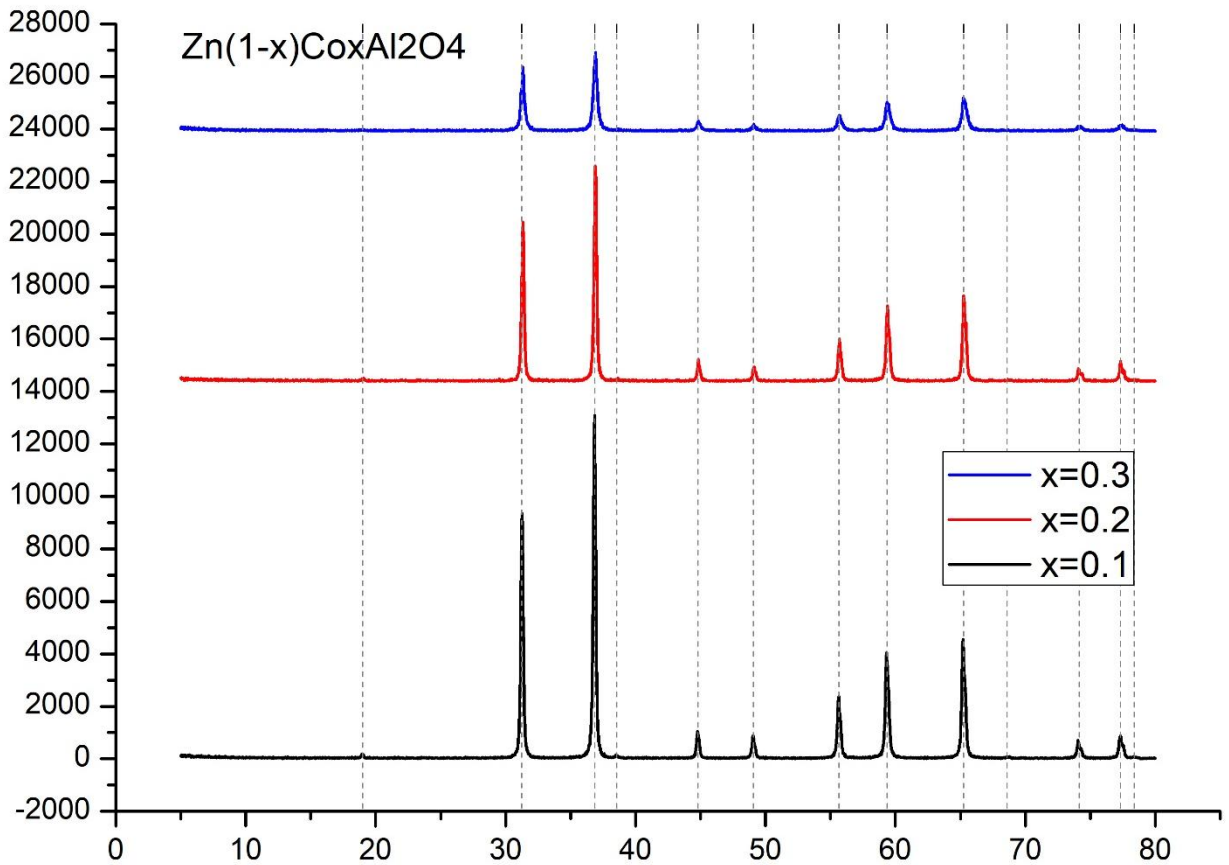
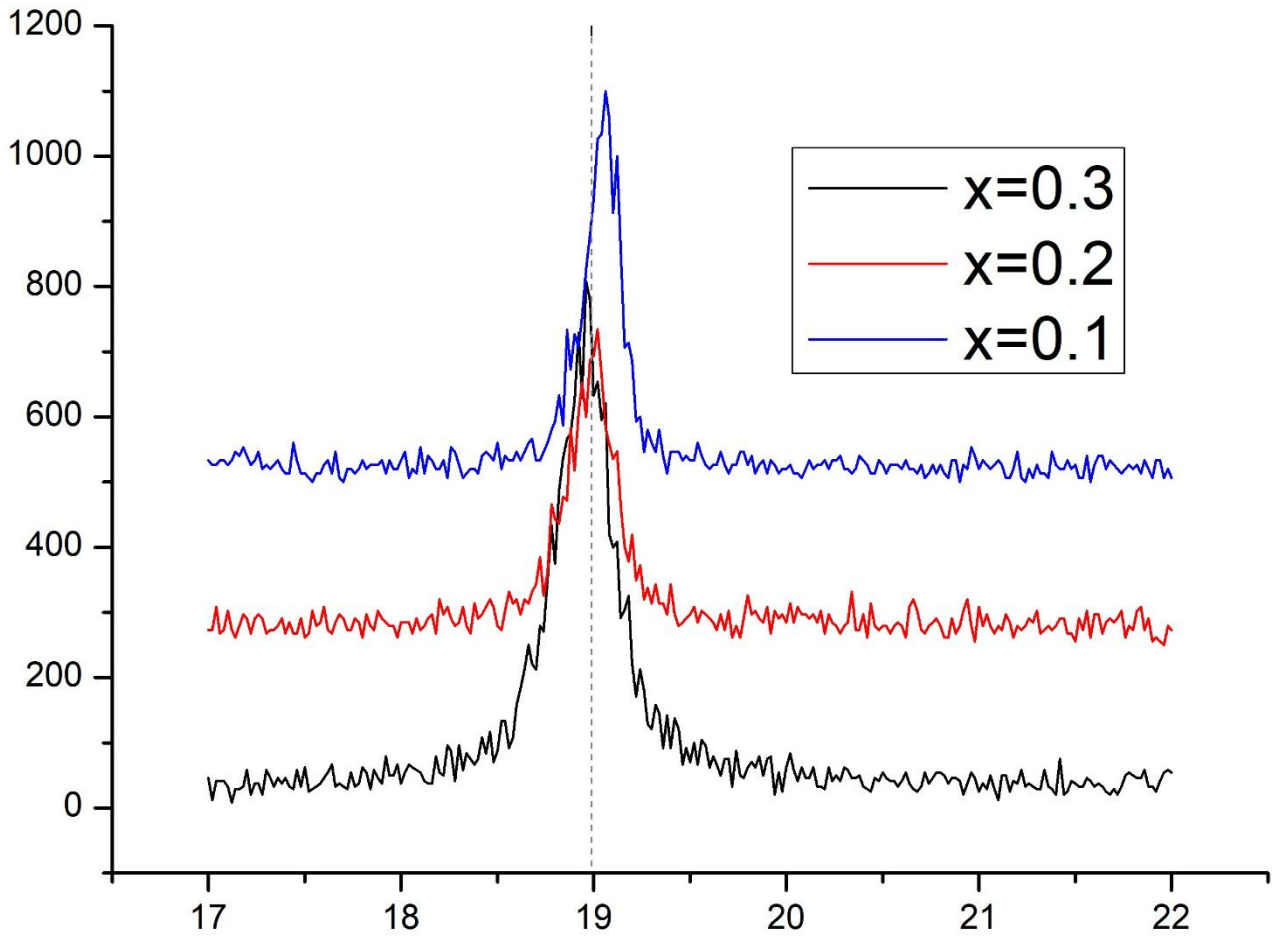
Спекание шёнитов и квасцов.

Серия образцов $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ получилась практически однофазной, на графике видно, что при увеличении замещения кобальтом, появляются два пика которые соответствуют пикам оксида магния. По-видимому, это вызвано тем, что оксид магния начинает хуже растворяться в образце допированном кобальтом.



$Mg_{0.9}Co_{0.1}Al_2O_4$	$Mg_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$	$Mg_{0.7}Co_{0.3}Al_2O_4$
8.0872Å	8.0888Å	8.0982Å

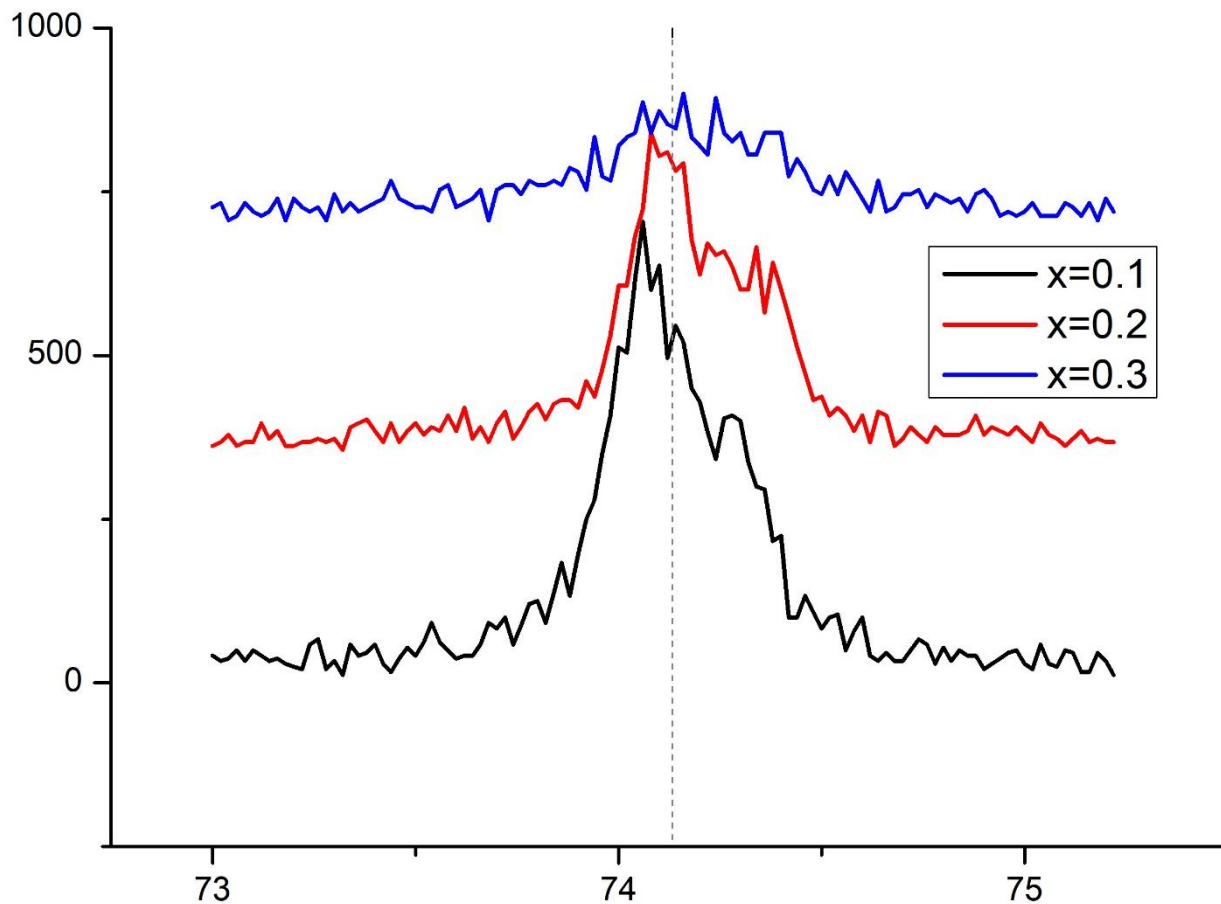
На следующем графике видно смещение пиков замещенной шпинели



Серия образцов $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ как видно из графика однофазна

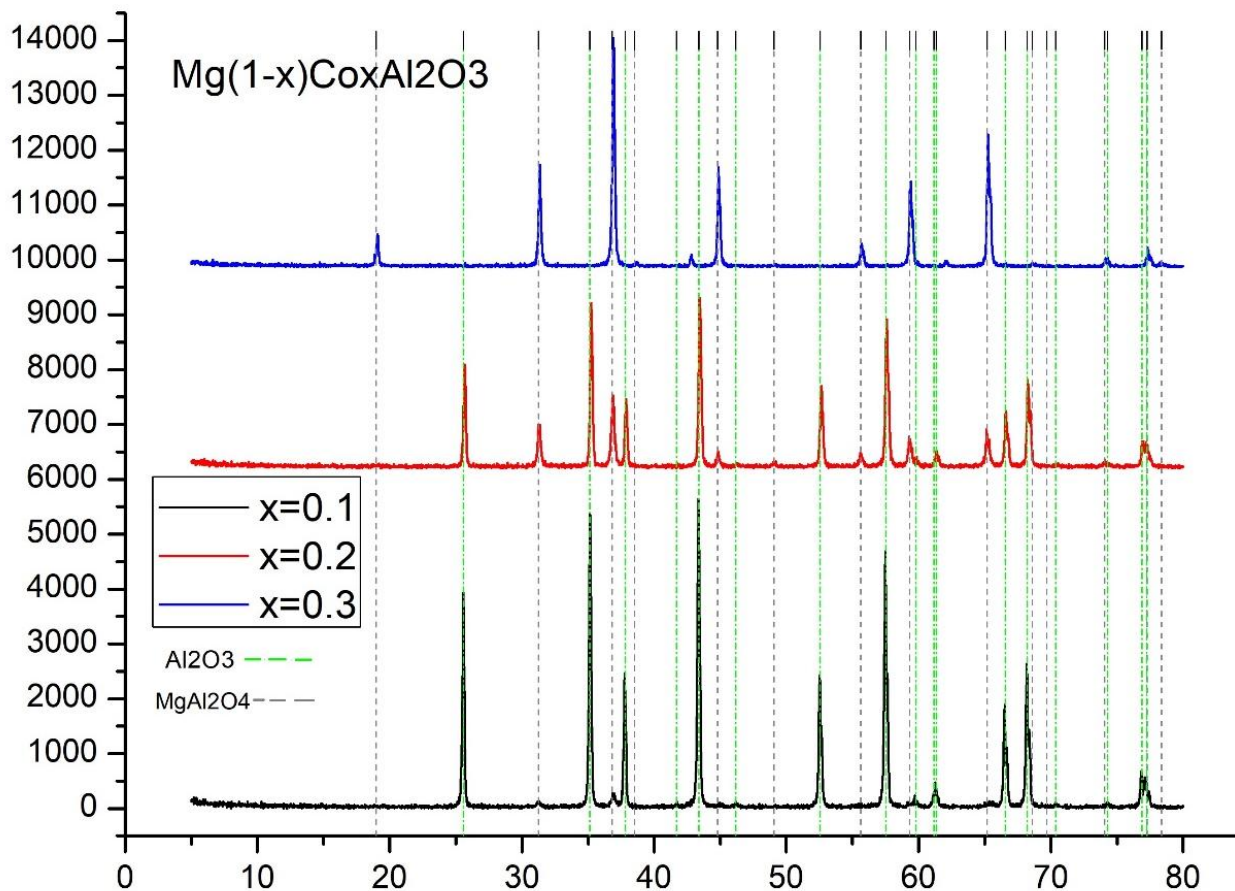
На следующем графике тоже видно смещение пиков замещенной шпинели.

$Zn_{0.9}Co_{0.1}Al_2O_4$	$Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$	$Zn_{0.7}Co_{0.3}Al_2O_4$
8.0841Å	8.0825Å	7.9911Å

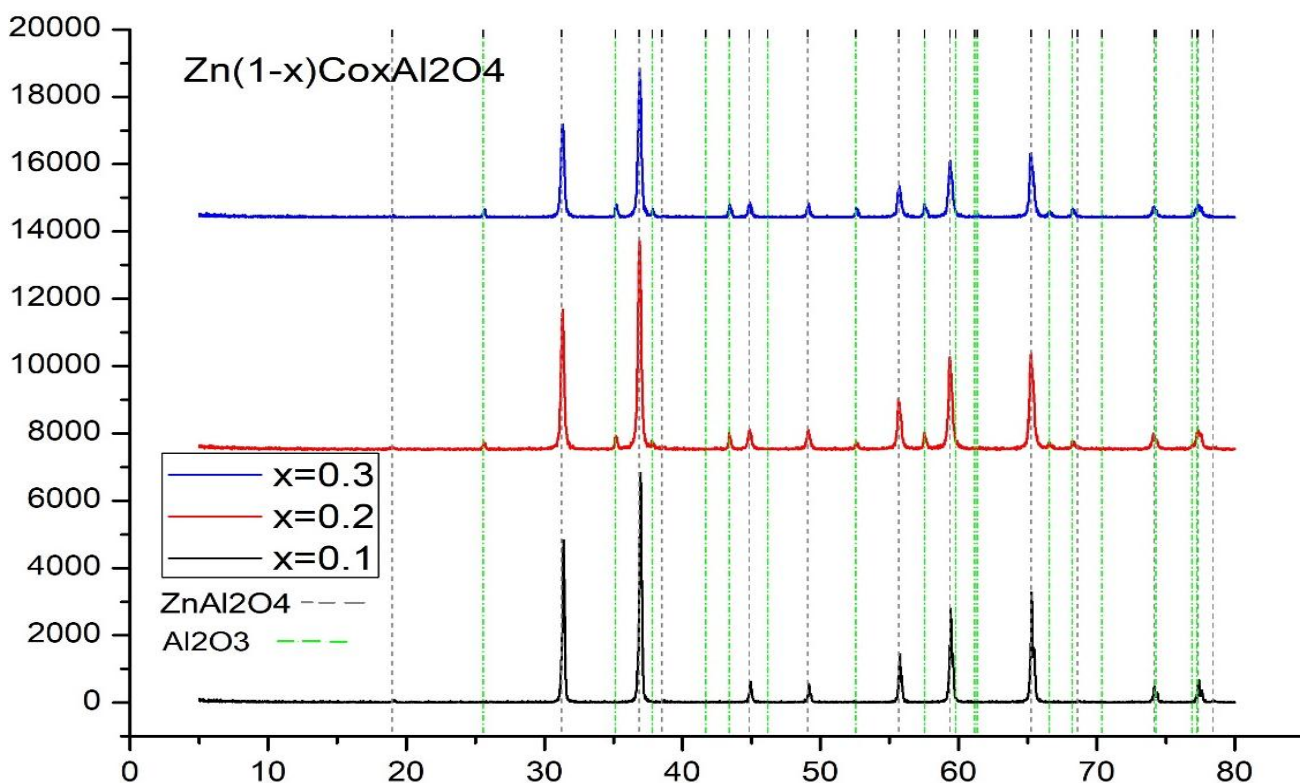


Гидроксидноеосаждение.

Серия образцов $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ получилась с большой примесью оксида алюминия, как это видно из графика ниже.



Серия образцов $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ получилась заметно чище, но всё же с некоторым количеством оксида алюминия.



Выводы

1. Шпинели состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ и $Zn_{1-x}Co_xA_2O_4$ 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 чистые образцы с большим выходом.

4. При увеличении доли допирующего агента увеличивается интенсивность окраски.

Использованная литература:

1. Вест А. “Химия твердого тела”, 1988г.
2. Отчеты студентов I курса ФНМ по десятинедельному практикуму.