



Московский Государственный Университет
им. М. В. Ломоносова
Факультет Наук о Материалах

Отчет по десятидневному практикуму
Синтез и исследование шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Выполнили студентки I курса:

Бодунова Екатерина

Шнейдерман Александра

Руководители:

Зыкин М.А.

Володина М.А.

Ларионов Д.С.

Григорьева А. В.

Москва, 2018

Оглавление

Цели работы.....	3
Введение.....	3
Строение шпинели.....	4
Экспериментальная часть.....	5
Синтез $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ методом твердофазного спекания	5
Обработка результатов	7
Сравнение параметров решетки	7
Сравнение цветовых характеристик	10
Список литературы	13
Благодарности.....	14

Цели работы

1. Синтезировать шпинель состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$;
2. Доказать гомогенность структуры используя метод РФА;
3. Проследить изменение окраски образцов при помощи СДО;
4. Проверить выполнение закона Вегарда;
5. Получить базовые навыки работы в лаборатории и обработки результатов;
6. Оценить пригодность метода твердофазного спекания для неорганического синтеза.

Введение

Шпинель (от итал. *spinella*, уменьшит. от лат. *spina* — шип; по форме кристаллов) — минералы класса сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 , где А — металл в степени окисления (с.о.) +2 и В — металл в с.о. +3. Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В.

По характеру окружения двухвалентных и трехвалентных катионов шпинели делят на:

- *Нормальные* (все A^{2+} в тетраэдрических пустотах, все B^{3+} в октаэдрических пустотах);
- *Обращенные* (все A^{2+} в октаэдрических пустотах, половина B^{3+} в тетраэдрических пустотах, половина — в октаэдрических).

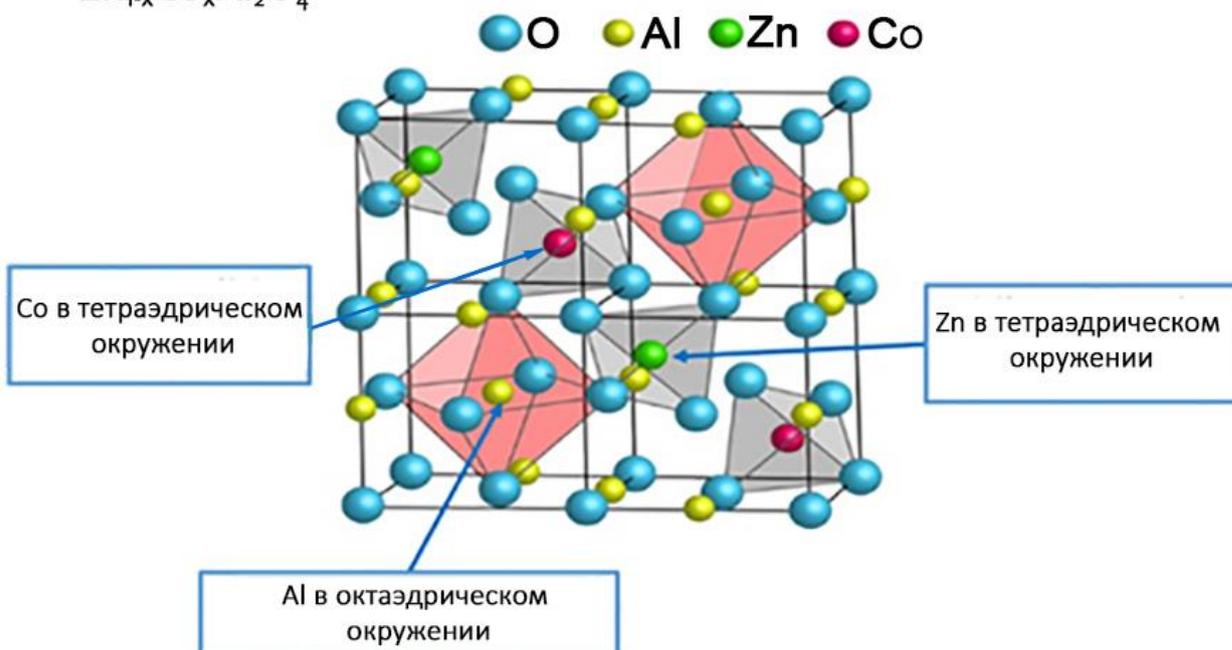
Синтезируемая нами шпинель $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ имеет фактор обращенности 0 [7], следовательно, при любых условиях и путях синтеза она будет нормальной.



Различают *замещенные* и *незамещенные* шпинели. В замещенных часть атомов исходного элемента (или элементов) замещена атомами другого элемента. Если замещающий атом является хромофором, то соединение приобретает окраску, и в зависимости от степени замещения можно варьировать ее интенсивность. Это свойство используется для синтеза термостабильных красителей (в частности, окрашенные шпинели — керамические пигменты). Окраска минералов также обусловлена наличием атомов-хромофоров в кристаллической решетке. Полностью замещенная шпинель CoAl_2O_4 — тенарова синь, издавна использовалась в керамике и ювелирном деле.

Строение шпинели

Кристаллы шпинели типа AB_2O_4 имеют гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК), в узлах которой расположены анионы. В элементарной ячейке (мнимом параллелепипеде, из которого может быть построен весь кристалл путём операции параллельного переноса [8]) атомы кислорода образуют октаэдрические и тетраэдрические пустоты: в октаэдрических расположены атомы трехвалентного металла, а в тетраэдрических, соответственно, двухвалентного. В нашем случае шпинель



ZnAl_2O_4 и синяя замещенная шпинель $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, где атомы кобальта замещают цинк в тетраэдрическом окружении.

Экспериментальная часть

Синтез $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ методом твердофазного спекания

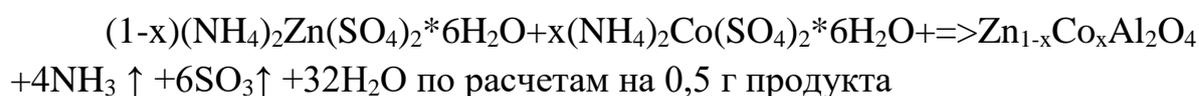
Прекурсоры:

- Цинкаммонийный шёнит $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
- Кобальтаммонийный шёнит $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
- Алюмоаммонийные квасцы $(NH_4)_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$

Все прекурсоры имелись в наличии в лаборатории в нужных количествах, поэтому синтезировать их необходимости не было. После расчетов стехиометрических количеств реагентов была составлена таблица:

Доли	$m[(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O], \text{ г}$	$m[(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O], \text{ г}$	$m[(NH_4)_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O], \text{ г}$
0	1,1	0	2,48
0,05	1,04	0,05	2,48
0,1	0,99	0,11	2,48
0,15	0,94	0,16	2,49
0,2	0,88	0,22	2,49
0,25	0,83	0,27	2,5
0,3	0,77	0,33	2,5
0,35	0,72	0,38	2,5
0,4	0,67	0,44	2,51
0,45	0,61	0,49	2,51
0,5	0,56	0,55	2,52
0,55	0,5	0,6	2,52
0,6	0,45	0,66	2,53

Данные получены из уравнения:



$$n(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) = m(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) / M(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) = 0,5 \text{ г} / (183 - 6x)$$

$$m[(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = (1-x) \cdot n(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) \cdot M[(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = (1-x) \cdot 0,5 \cdot 200,5 / (183 - 6x)$$

$$m[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = (1-x) \cdot n(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) \cdot M[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = (1-x) \cdot 0,5 \cdot 197,5 / (183 - 6x)$$

$$m[(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}] = (1-x) \cdot n(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) \cdot M[(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}] = (1-x) \cdot 0,5 \cdot 453 / (183 - 6x)$$



Предварительно смешанные и перетёртые в ступке навески прекурсоров были прокалены на горелке Теклю. Во время нагревания наблюдалось плавление смеси, выделение паров воды, аммиака и оксида серы (III) в результате испарения кристаллизационной воды и термического разложения сульфатов аммония.

Универсальная индикаторная бумага над парами окрашивалась в синий. Это свидетельствует о щелочной среде и о том, что мольное отношение NH_3/SO_3 должно

быть больше 2, но по уравнению это соотношение 0,66. Из чего можно сделать вывод: температура, при которой выделяется оксид серы (III) выше температуры, до которой газовая горелка нагревает смесь. К окончанию реакции (прекращению выделения газа) цвет образцов изменялся на фиолетовый (интенсивность цвета определялась количеством добавленного кобальта), что является показателем частичного перехода ионов кобальта в тетраэдрические пустоты шпинели.



После остывания смесь была прокалена на воздуходувной горелке, снова до прекращения выделения газов и затвердевания; цвет конечного продукта сине-фиолетовый.

Далее вещество отправили на отжиг в печи при 1200 °С. Из печи образцы возвращались уже голубыми или синими в зависимости степени замещённости;

Образец $ZnAl_2O_4$ оставался белым на всех стадиях синтеза.

Перед каждой термической обработкой смесь перетиралась в ступке для обновления поверхности реакции и увеличения однородности.

Обработка результатов

Сравнение параметров решетки

Для полученных образцов были проведён рентгенофазовый анализ.

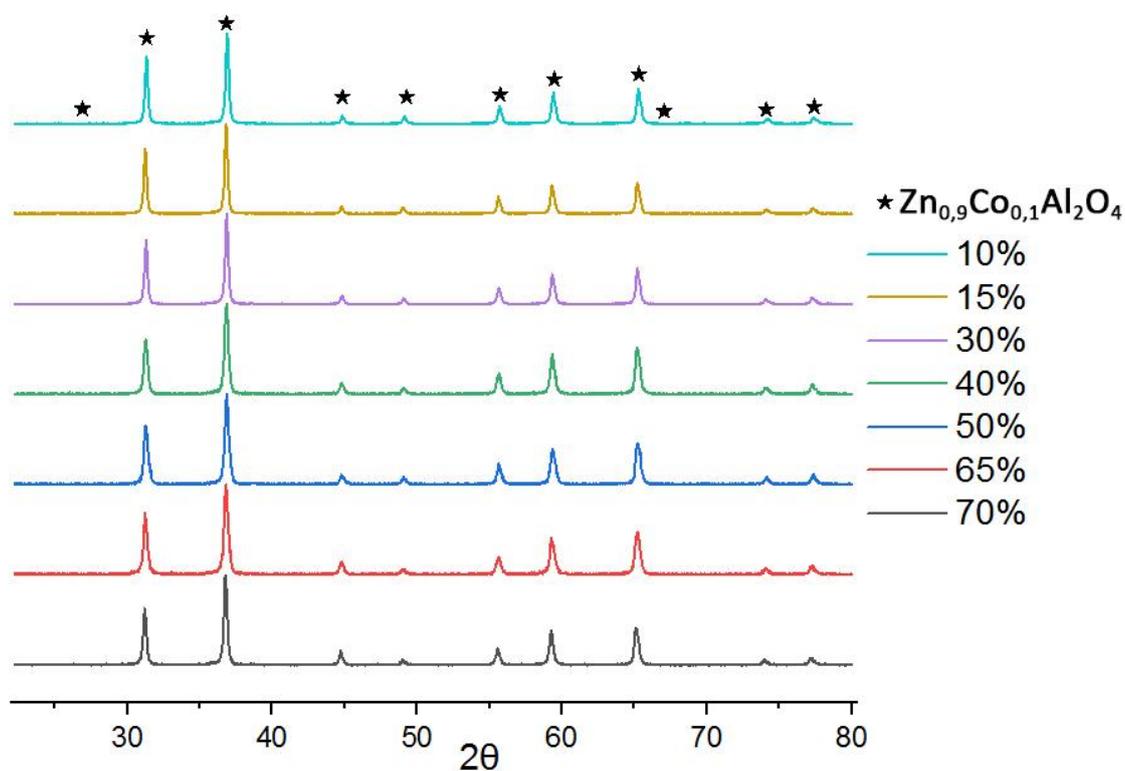


Рис. 1. Результаты РФА

Пики на дифрактограмме $Zn_{0.9}Co_{0.1}Al_2O_4$ совпадают с таковыми на карточке данного вещества в WinXrow, также отсутствуют лишние пики, из чего следует, что все вещества имеют структуру шпинели, необходимую нам, и гомогенны. Это говорит, во-первых, о чистоте продукта, полученного методом твердофазного спекания; во-вторых, об отсутствии предела растворимости CoO в $ZnAl_2O_4$ в интервале мольной доли оксида кобальта (II) от 0,00 до 0,70. Что также подтверждается изменением параметра решетки в зависимости от содержания кобальта в шпинели.

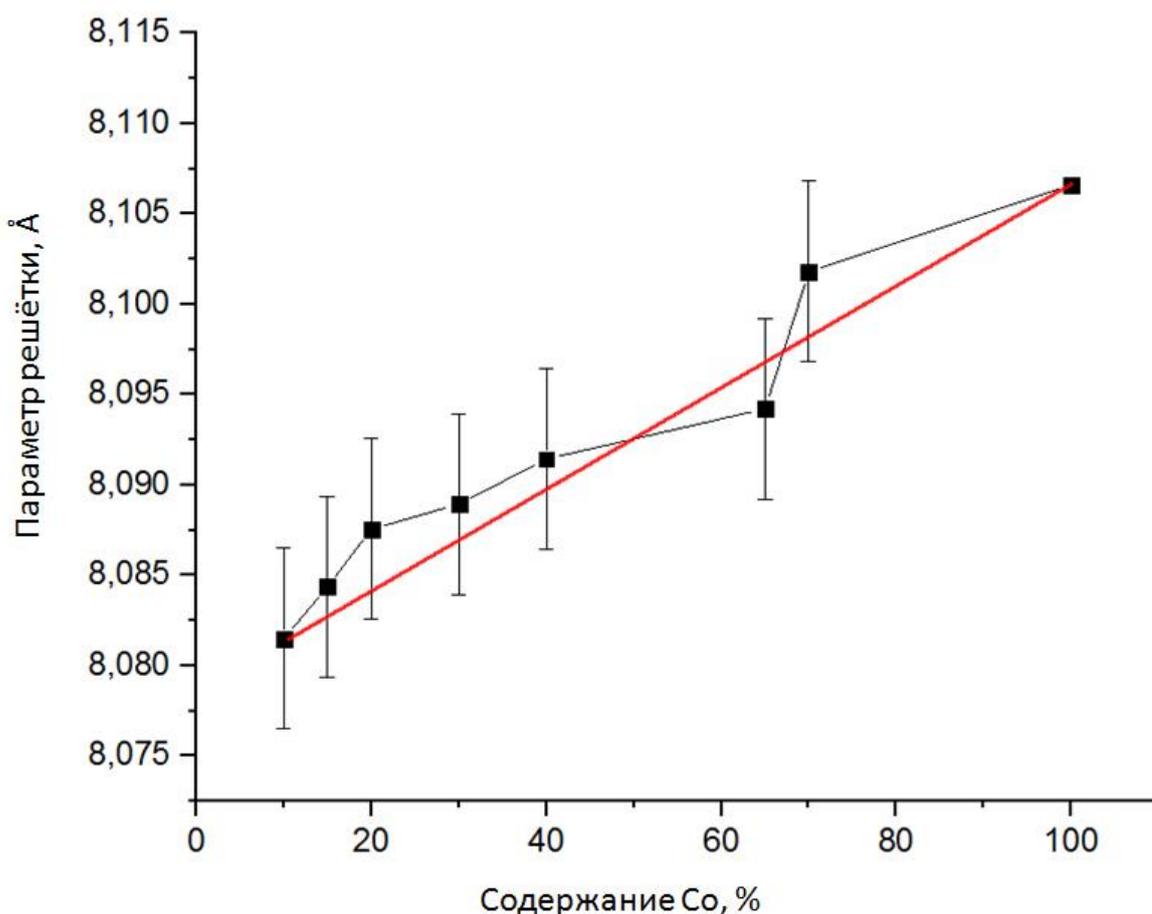


Рис. 2. Закон Вегарда для шпинели

Рис. 2 иллюстрирует закон Вегарда, говорящий о том, что зависимость параметра решетки вещества от концентрации его элементов (в частности от доли допирующего компонента в шпинели) линейна. Она может перейти в прямую, параллельную Ох, только если концентрации элементов в кристаллической решетке перестанет изменяться, то есть будет достигнут предел растворимости.

Сам параметр решетки для кубической сингонии определяется из формулы Брэгга-Вульфа $2d \sin \theta = n\lambda$ через соотношение $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$, где a — искомая величина, а θ — угол скольжения, который определяется абсциссами вершин пиков на графике. Зависимость между a и $\sin\theta$ обратная; $\sin\theta$ возрастает на $(\pi n, \pi(n+1)/2)$ и убывает на $(\pi(n-1)/2, \pi n)$, а все пики графика расположены полностью на $(0, \pi)$. Следовательно, каждый график по сравнению с предыдущим растянут относительно $x=45^\circ$. Что можно наблюдать и для наших шпинелей на рис. 3

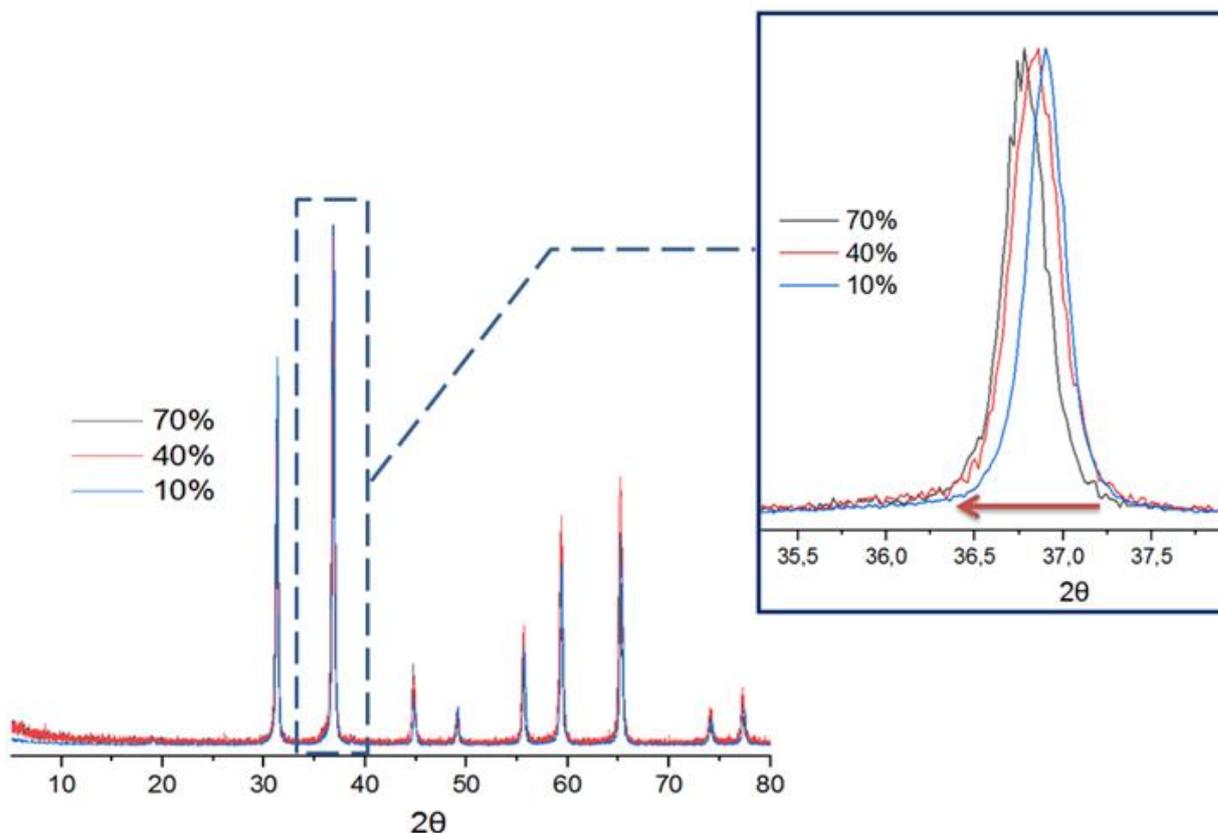


Рис. 3. Сдвиги на графиках РФА

Также замещенность кобальта по всему интервалу исследуемых пропорций можно доказать монотонным изменением цвета всех полученных образцов.

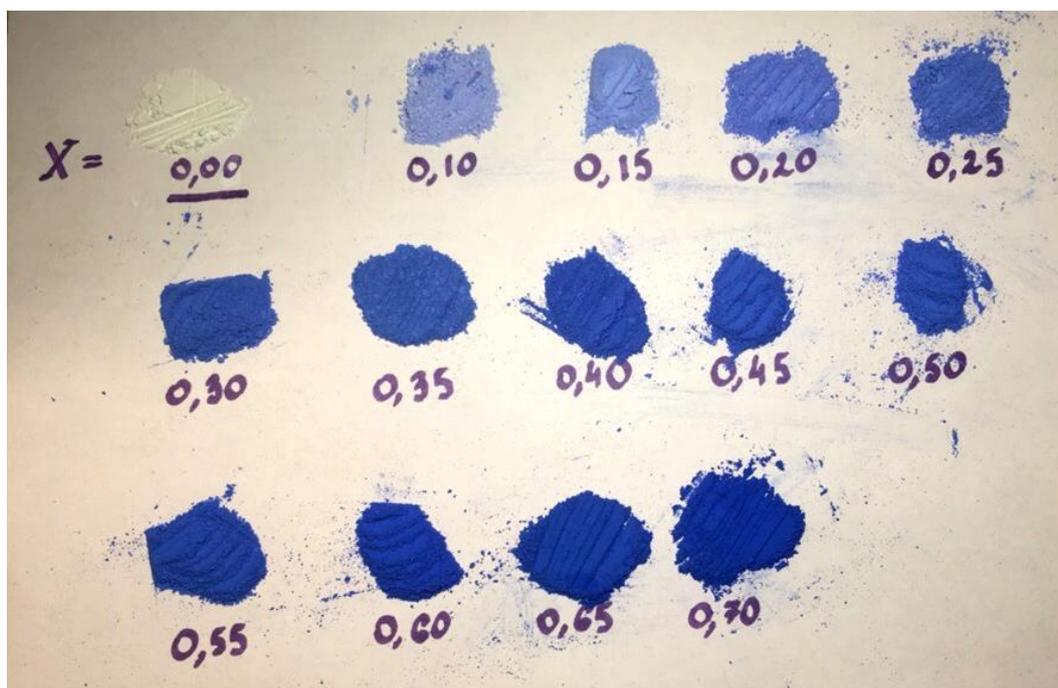


Рис. 4. Изменение интенсивности цвета образцов в зависимости от содержания Со

Сравнение цветовых характеристик

Кроме изменения цвета порошков в зависимости от степени замещения кобальта (наглядно продемонстрировано на рис. 4) можно было заметить изменение цвета на различных стадиях. В частности: розовая окраска смеси до обработки, розово-фиолетовая после обжига на горелке Теклю, сине-фиолетовая после прокаливания на воздуходувной горелке и синяя после обжига в печи. Мы предположили, что это связано с окружением кобальта — единственного элемента в шпинели, который может проявлять хромофорные свойства. Координационное число кобальта может быть равным 4, что соответствует тетраэдрическому окружению, и 6, что соответствует октаэдрическому. Известно, что в кристаллической решетке продукта дапирующий элемент окружен четырьмя атомами кислорода, а в шёните $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ его лиганды это шесть молекул воды. То есть, в тетраэдрическом окружении Co^{2+} окрашивает соединения в синий цвет и соседние ему по спектру, а в октаэдрическом — в розовый и его окрестности, что объясняет окраску образцов на терминальных стадиях синтеза. Логично предположить, что фиолетовая окраска на промежуточных стадиях это наложение цветов, так как в составе смесей находился Co^{2+} и с КЧ = 4; и с КЧ = 6.

Мы сняли спектры диффузного отражения (СДО) с наших образцов после обработки на горелке Теклю и обжига в печи; графики представлены на рис. 5.

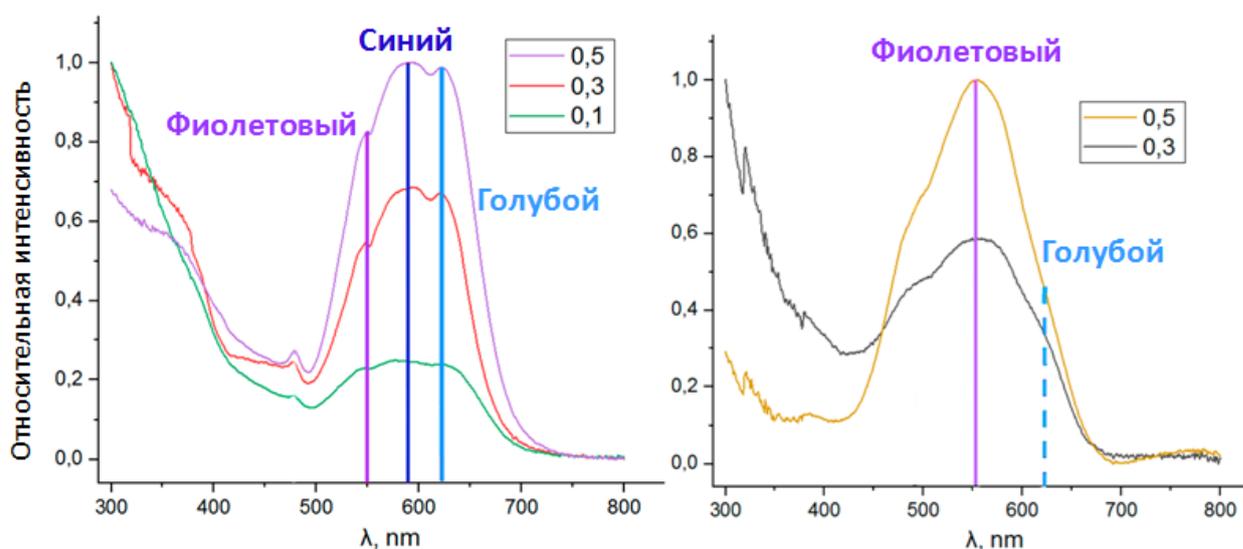


Рис. 5. Результаты СДО для образцов прошедших все стадии синтеза на левом графике, на правом – для тех, что были прокалены только на газовой горелке.

На правой диаграмме представлено сравнение спектров порошков, прошедших только первую степень термической обработки. Можно наблюдать фиолетовые пики кобальта с КЧ = 6, а также пики в области невидимого излучения, принадлежащие цинку. Их интенсивность меняется обратно пропорционально интенсивности пиков кобальта, потому как концентрация катионов цинка с увеличением концентрация катионов кобальта уменьшается.

Также на графике присутствуют неровности в районе 625 нм, соответствующие голубому цвету. Они слабо заметны из-за высокой концентрации кобальта с КЧ = 4 по сравнению с Co^{2+} с КЧ = 6. Исходя из графика, можно сказать, что на данном этапе синтеза, при прокаливании на газовой горелке, степень замещения кобальта очень мала, что и объясняет цвет. Температура горелки Теклю недостаточна для того, чтобы изменить окружение кобальта на тетраэдрическое.

Намного лучше реакция идет при температуре 1200 °С; это иллюстрирует левая диаграмма, где есть высокие синие, голубые и фиолетовые пики, и чем больше концентрация катионов кобальта, тем больше их интенсивность.

Выводы

В ходе десятидневного практикума нам удалось:

- ❖ Получить замещённую шпинель состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ методом твердофазного спекания;
- ❖ Установить зависимость параметра решётки от содержания дапирующего компонента;
- ❖ Выяснить связь между цветом исследуемых образцов на каждой стадии и окружением кобальта;
- ❖ Доказать гомогенность конечного продукта при синтезе данным методом;

Относительно пригодности метода твердофазного спекания для синтеза шпинелей можно сказать следующее: были получены образцы высокой чистоты с высоким выходом, анализ подтвердил, что концентрации дапирующих компонентов отвечали ожиданиям, а значит, он удовлетворяет необходимым требованиям и полностью подходит.

Список литературы

1. Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносков. Методическая разработка к практикуму "Начала химического эксперимента";
2. Никольский Б.П. "Справочник химика, т. 3". Л.: «Химия», 1965;
3. Вест А. "Химия твердого тела". М.: «Мир», 1988;
4. Отчеты по 10 недельным практикумам прошлых лет;
5. Третьяков Ю.Д. "Неорганическая химия. Химия переходных элементов, кн.2", М.: «Академия», 2007;
6. Хьюи Дж. "Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность". М.: "Химия", 1967;
7. Ярославцев А.Б. "Химия твердого тела", М.: "Научный мир", 2009;
8. Д. Шрайдер, П.Эткинс «Неорганическая химия, кн.1». М.: «Мир», 2004.

Благодарности

Хотим выразить искреннюю благодарность:

- ❖ Зыкину Михаилу Александровичу за ценные указания, помощь в проведении синтеза и анализе результатов;
- ❖ Григорьевой Анастасии Вадимовне и Ларионову Дмитрию Сергеевичу за ценные советы и помощь в обработке результатов;
- ❖ Студентам старших курсов за ценные наставления.