

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

Отчёт по десятинедельному практикуму

Синтез и исследование структуры магниевой шпинели с частичным замещением атомов Mg на атомы Fe

Выполняли студенты 1-го курса:
Поташников А.
Ефимова А.

Руководители:
Ларионов Д. С.
Григорьева А. В.
Зыкин М. А.
Володина М. О.

Москва

2018

Оглавление

Оглавление	2
Введение	3
Цели и задачи работы.....	3
Обзор литературы	3
Структура и свойства шпинели	3
Применения	4
Рентгенофазовый анализ	4
Экспериментальная часть	5
Синтез	5
Обработка результатов	6
Выводы	8
Источники.....	9

Введение

Начать стоит с некоторой терминологической ремарки: шпинелью часто называют не только минерал состава MgAl_2O_4 , но и соединения, имеющие такой же структурный тип. Чтобы избежать недоразумений и не вынуждать читателя полагаться на контекст уточним, что в этой работе шпинелью будет называться исключительно минерал соответствующего состава, а не группа соединений с такой структурой.

Шпинель с точки зрения химии – смешанный оксид магния и алюминия с примесями некоторых металлов. Выделяют также несколько типов шпинелей: благородную, хромовую, сапфир-шпинель и так далее. Они отличаются в основном цветом, обусловленным примесными ионами. Природная шпинель используется в декоративных целях, в отличие от синтетической – её используют для изготовления огнеупорных составов и в качестве компонента керамики, а также при изготовлении стёкол. Структура шпинели хорошо изучена, а при температуре выше 900°C атомы Mg и Al разупорядочиваются, что упрощает внесение примесей и изучение их влияния на структуру соединения. Всё это делает шпинель идеальным объектом для изучения процессов допирования и влияния дефектов кристаллической решётки на свойства кристалла.

Цели и задачи работы

Основная цель работы – получение студентами навыков работы с оборудованием, обучение методике твердофазного синтеза (спекание), изучение приёмов работы с данными рентгенофазового анализа, в том числе идентификация соединений и расчёт их структуры.

С практической стороны основной задачей является изучение возможности получения твёрдых растворов состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ спеканием в печи и спеканием над горелкой Бунзена, определение структуры полученных соединений. При этом очевидно, что примесь ионов Fe^{3+} будет расти по мере увеличения температуры, поэтому для обжига была выбрана более низкая температура (900°C).

Обзор литературы

Структура и свойства шпинели

Магний-алюминиевая шпинель MgAl_2O_4 (далее – просто шпинель) имеет кубическую сингонию, в ней анионы кислорода находятся в плотнейшей кубической упаковке, при этом восьмая часть тетраэдрических пустот занята магнием, а половина октаэдрических – алюминием¹. Структурный класс шпинелей – оксиды с общей формулой AB_2O_4 и с аналогичным расположением атомов в решётке (рис. 1).

Для шпинели характерны высокая температура плавления и твёрдость, большое сопротивление и устойчивость к химикатам при сравнительно небольшой плотности (около $3,58 \text{ г/см}^3$) и сравнительно небольшом коэффициенте термического расширения. Основная проблема заключается в том, что прямой синтез шпинели из соответствующих оксидов затруднён: образование фазы шпинели сопровождается увеличением объёма примерно на 5-8%, что, очевидно, мешает уплотнению и не позволяет получить сколько-то крупные кристаллы. К счастью, для анализа структуры допированных шпинелей достаточно даже

наноразмерных кристаллов, поэтому метод прямого спекания соосаждённых прекурсоров достаточно эффективен.

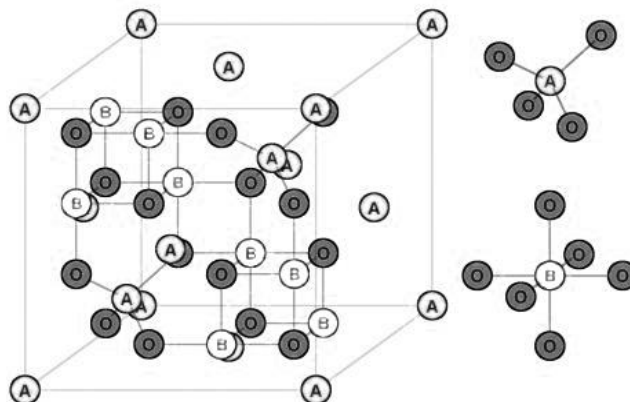


Рис. 1

При внесении в шпинель даже небольшого количества примесных катионов (напр. Fe^{2+}), она резко меняет свою окраску, т.е. происходит изменение оптических свойств, причём достаточно радикальное. Отсюда следует логичное предположение о возможности наличия специфических свойств у твёрдых растворов с примесными ионами в разных концентрациях. Для исследования таких соединений, очевидно, необходимо установить их существование и возможные способы синтеза.

Применения

Благодаря своим свойствам шпинель находит применение в различных областях промышленности и науки: чистая поликристаллическая шпинель прозрачна, что делает её перспективной добавкой в различных стёклах, пропускающих заданную часть спектра; шпинель устойчива к воздействию радиации и может быть использована при изготовлении оболочек атомных реакторов. Шпинель также добавляется в высокотемпературную керамику для повышения её устойчивости, а тонкие напыления из её частиц – перспективное защитное покрытие для лопастей нагреваемых турбин². Также шпинель способна эффективно катализировать множество процессов, в том числе синтез SO_3 и NH_3 . Сообщалось также о возможности замены углеродного анода на шпинельный в процессе получения алюминия³.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ – один из наиболее эффективных методов изучения кристаллической структуры вещества, основанный на дифракции света. В качестве генератора излучения обычно (и в этом исследовании) используется медный катод, через который пропускают напряжение около 30 кВ, которое позволяет выбивать с 1s уровня атомов электроны со строго известной длиной волны CuK_α равной 1.5405 Å. Расстояния между атомами в кристаллической решётке сопоставимы с этой величиной (для шпинели, например, около 0.80831 Å), поэтому происходит дифракция на атомах исследуемого образца. Дифракционная картина описывается уравнениями Лауэ: для каждого ряда атомов записывается закон дифракции $a_i \sin \varphi_i = n\lambda$. Полученные уравнения объединяются в систему. Такое описание оказывается строгим с точки зрения физики и математики, однако слишком громоздким для практического применения. На практике обычно используют так

называемый закон Брэгга: считают, что каждый слой атомов представляет собой полупрозрачное зеркало, и отражённые от разных плоскостей лучи при некоторых углах отличаются строго на значение, кратное длине волны. Из такого предположения несложно вывести уравнение $2d\sin\theta = n\lambda$, где θ – угол падения (рис. 2), образованный плоскостью и лучом (не лучом и нормалью к плоскости, как обычно в физике). Стоит упомянуть, что закон Брэгга основывается на физически неверном предположении о наличии полупрозрачных плоскостей в структуре кристалла, но при этом даёт точно такие же результаты, что и описание уравнениями Лауэ¹.

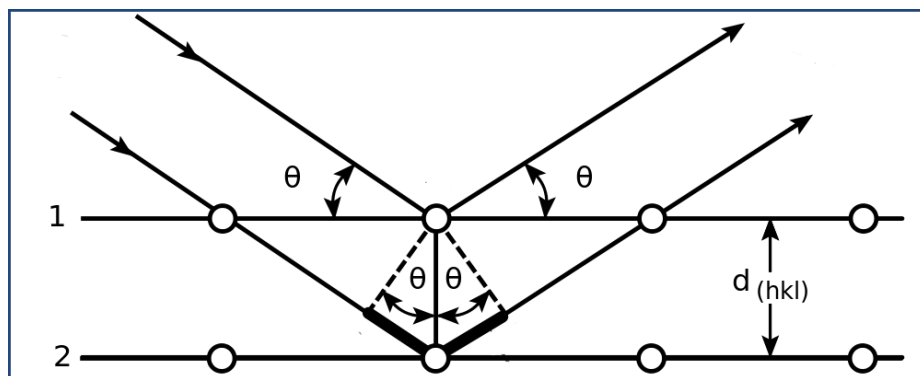
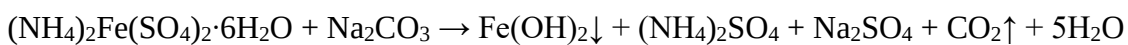
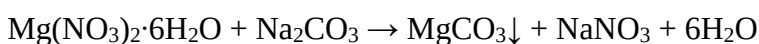


Рис. 2

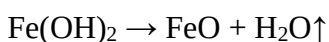
Экспериментальная часть

Синтез

Для эксперимента использовались реагенты в форме порошков, взятые в практикуме. В качестве прекурсоров были взяты шестиводный нитрат магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, алюмоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Массы были рассчитаны на 0.5 грамм конечного продукта. Прекурсоры растворялись в воде (примерно 100мл) с нагревом до полного растворения и осаждались избытком карбонатом натрия. При этом протекают следующие реакции:



Осадки выпадают в виде гидратов, в записи это опущено для простоты. Затем полученный осадок высушивается и после перетирания в ступке разделяется на две части: половина обжигается в печи при 900°C , половина обжигается в тигле над горелкой Бунзена дважды по 10 минут с перетиранием в промежутке. При этом происходят следующие превращения:



Полученные образцы были отправлены на рентгенофазовый анализ, результаты которого обсуждаются далее.

Обработка результатов

Результаты анализа для серии образцов, обожжённых на горелке, состоят в основном из шума и не позволяют сделать каких-либо теоретических выводов; по-видимому, температура горелки и время обжига недостаточны, чтобы получить достаточно закристаллизованную шпинель. Ввиду этого все закономерности и выводы, предложенные далее, будут касаться только второй серии образцов, обожжённой в печи при 900°C. Дополнительно стоит отметить, что из-за временных ограничений не были получены данные рентгенофазового анализа для образцов с содержанием железа 0.6 и обычной шпинели, поэтому в графике приведено расчётное значение для шпинели из карточки, а образец 0.6 опущен.

Важный параметр при работе с допированными шпинелями – цвет полученного порошка. Поскольку чистая мелкокристаллическая шпинель обычно имеет белый цвет, а герцинит – чёрный, стоит ожидать сравнительно равномерного изменения окраски по мере замещения ионов Mg^{2+} на Fe^{2+} . Однако этого не происходит, и цвет образцов изменяется от светло-жёлтого для $Mg_{0.9}Fe_{0.1}Al_2O_4$ до тёмно-красного, почти коричневого, для герцинита. При этом окрас меняется неравномерно. Такое поведение может быть объяснено примесью ионов Fe^{3+} , появляющихся при синтезе прекурсоров и при обжиге (окисление Fe^{2+} кислородом воздуха), а также при сушке и хранении образцов перед обжигом. Уже отсюда можно сделать вывод о том, что состав полученного соединения будет неидеален из-за примеси оксида Fe_2O_3 . Однако Fe^{3+} не должен попадать в подрешётку алюминия в значительных количествах, поскольку блокирующая температура для алюминия близка к температуре обжига (887°C)⁴. Также из-за нарушения стехиометрии появится примесь Al_2O_3 .

Обработка данных рентгенофазового анализа проводилась с помощью программы WinXPow, предоставленной преподавателями. При анализе шпинелей с содержанием железа 0.1 – 0.4 за основу при уточнении параметра решётки бралась карточка чистой шпинели, для остальных образцов (содержание железа 0.5 – 1) – карточка герцинита. При работе с образцами с содержанием железа 0.1 и 0.3 программа возвращает физически некорректный результат: значение параметра ячейки меньше, чем у обычной шпинели; по-видимому, железо полностью окислилось за время хранения и примесь оксида Fe_2O_3 помешала кристаллизации шпинели. Действительно, все пики рфа почти полностью совпадают с пиками соответствующих оксидов. Образец синтезированного герцинита также выпадает из общей закономерности, по-видимому, из-за большей примеси Al_2O_3 , пики которого близки к пикам веществ со структурой шпинели и затрудняют расчёт решётки, так как перекрывают максимумы, данные шпинелью и увеличивают интенсивность пиков.

Для примера приведён результат рфа образца с содержанием железа 0.4 (рис. 3), на котором хорошо заметен сдвиг пиков относительно чистой шпинели и лишние пики, принадлежащие оксидам Fe_2O_3 и Al_2O_3 и искажающие интенсивности остальных пиков (в базе данных хранятся относительные интенсивности пиков, из которых самый сильный сопоставляется с самым интенсивным пиком в анализируемом образце).

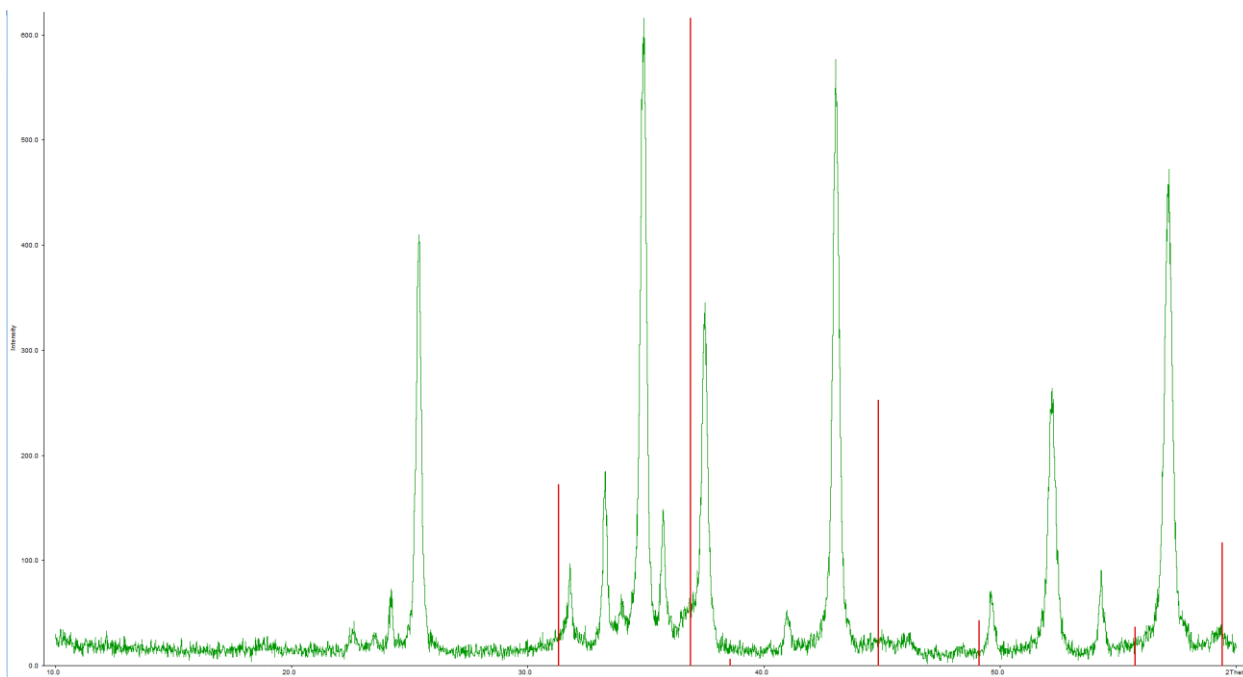


Рис. 3

Из графика (рис. 3) видно, что закон Вегарда (отмечен светлой линией) выполняется практически без отклонений для удачно синтезированных образцов, то есть, соблюдается закономерное увеличение содержания ионов Fe^{2+} в решётке. Точное их содержание установить не представляется возможным, поскольку нельзя рассчитать, какая часть исходного вещества окислилась, а расчёт содержания примесей по корундовому числу затруднён из-за наличия нескольких примесей.

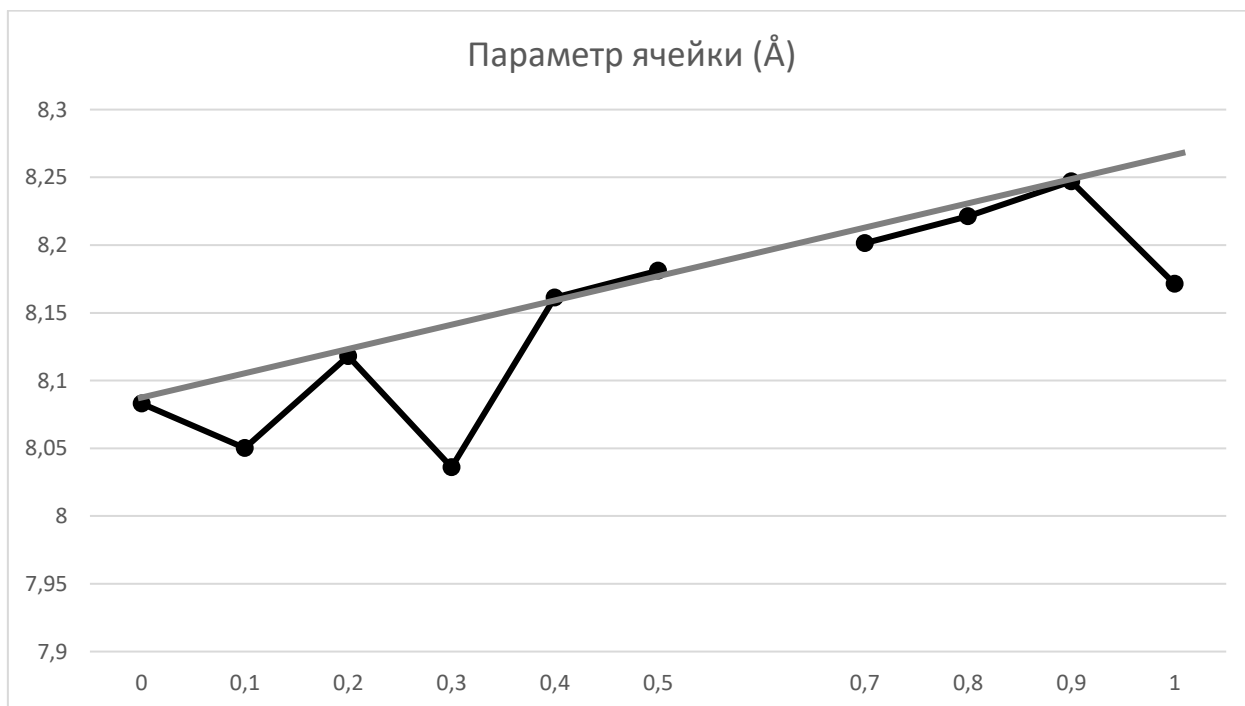


Рис. 4

Выводы

При выполнении работы были получены все необходимые навыки работы в лаборатории, как практической при получении соединений методом спекания, так и теоретической при обработке результатов и оформлении отчёта, в том числе умение работать с программой WinXPow, что полностью соответствует методическим целям работы.

С практической стороны метод синтеза допированных ионами Fe^{2+} шпинелей методом соосаждения оказывается неприменимым на практике из-за значительной примеси оксидов Fe_2O_3 и Al_2O_3 в получаемых соединениях. Несмотря на соблюдение закона Вегарда, качество образцов объективно недостаточно для более полного исследования. Для получения более качественных образцов в дальнейшем необходимо высушивать и обжигать образцы сразу, не храня их на воздухе, в идеале – производить обжиг в инертной атмосфере.

Источники

1. West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications. Solid State Chemistry and its Applications* (1984). doi:10.3109/10715762.2011.585647
2. Ganesh, I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications. *Int. Mater. Rev.* (2013). doi:10.1179/1743280412Y.0000000001
3. Angappan, S., John Berchmans, L. & Augustin, C. O. Sintering behaviour of MgAl_2O_4 - A prospective anode material. *Mater. Lett.* (2004). doi:10.1016/j.matlet.2004.01.033
4. Palin, E. J. & Harrison, R. J. A computational investigation of cation ordering phenomena in the binary spinel system MgAl_2O_4 . *Mineral. Mag.* (2007). doi:10.1180/minmag.2007.071.6.611
5. Работы предшественников
6. Д. О. Чаркин, А. И. Баранов, П. С. Бердоносков. *Начала химического эксперимента* (2018).