

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчёт по
десятинедельному
практикуму: синтез
шпинелей состава
 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

Работу выполнили:

Пешкова Елизавета

Фетисова Виктория

Научные

руководители:

Ларионов Д.С.

Григорьева А.В.

Зыкин М.А.

Володина М.О.

Москва, 2018

Оглавление

Введение.....	2
Цели и задачи.....	4
Экспериментальная часть.....	5
Анализ результатов.....	7
Выводы	14
Список литературы	15

Введение

Шпинели - группа природных минералов класса сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 , где $A - Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$; $B - Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{4+}, V^{3+}$. Катионы металлов A или B могут частично замещаться катионами другого металла C , придающего окраску соединению, в результате чего образуется шпинель состава $A_{1-x}C_xB_2O_4$ или $AB_{2-x}C_xO_4$. Состав AB_2O_4 называется матрицей шпинели, а катион металла C – хромофором.

По цвету шпинели можно предположить какой катион C присутствует в соединении. К примеру, ионы Ni^{2+} придают шпинелям различные оттенки зеленого цвета, Mn^{4+} – красного, Mn^{2+} – розового, Co^{2+} – синего и т. д.



Рис.1 Разные виды шпинелей

Справа – чистая шпинель, все остальные шпинели имеют в своём составе дополнительные катионы, изменяющие цвет шпинели.

В основе структуры шпинели лежит гранецентрированная кубическая кристаллическая решётка, элементарная ячейка которой включает 32 аниона кислорода, 8 катионов A и 16 катионов B , которые образуют плотнейшую кубическую упаковку. При этом в нормальной шпинели $1/8$ часть ($8/64$) тетраэдрических пустот заполнена катионами A , а $1/2$ часть ($16/32$) октаэдрических – катионами B . В обращённой шпинели катионы A находятся в октаэдрических пустотах, а катионы B – в тетраэдрических и октаэдрических. Мы получали и синтезировали шпинель состава Zn_{1-x}

${}_x\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, которая является нормальной шпинелью. Структура шпинелей изображена на *рис.2* и *рис.3*.

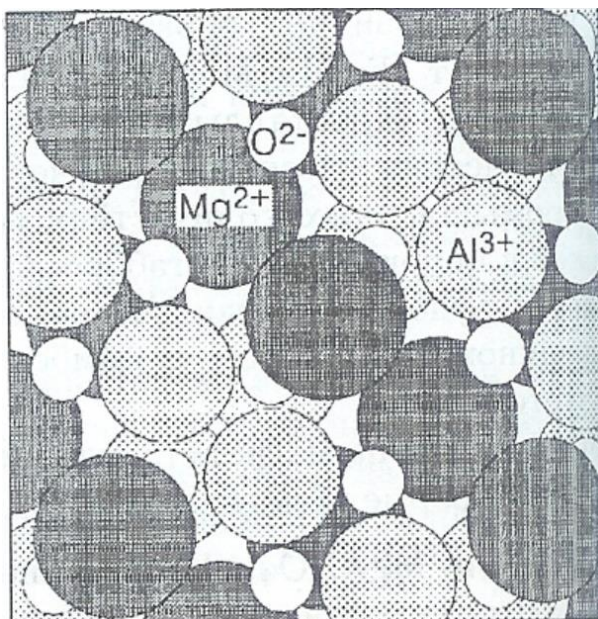


Рис.2 Строение шпинели состава MgAl_2O_4

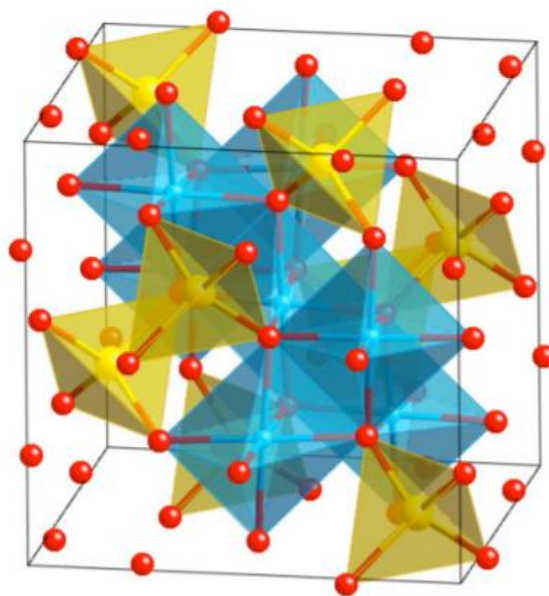


Рис.3 Строение кристаллической решётки нормальной шпинели

Цели и задачи

Цели работы:

- Получение шпинелей состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$.
- Наблюдение зависимости интенсивности цвета от состава шпинели.
- Получение навыков работы в программах для обработки дифрактограмм.
- Получение базовых навыков работы в лаборатории.

Задачи:

- Синтез шпинелей состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ с различными величинами x методом соосаждения.
- Исследование состава полученной шпинели методом рентгенофазового анализа.
- Исследование зависимости интенсивности цвета шпинели от параметра x и температуры обжига.
- Проверка выполнения закона Вегарда.

Экспериментальная часть

Прекурсорами для нашего синтеза являлись кобальтаммонийный шенит $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, цинкаммонийный шенит $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, алюмоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Расчеты к соосаждению приведены в *таблице 1*.

Формула шпинели	Масса(г) $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Масса (г) $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Масса(г) $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
ZnAl_2O_4	0	0,657	1,486
$\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,163	0,496	1,495
$\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,330	0,335	1,513
$\text{Zn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,498	0,168	1,522
CoAl_2O_4	0,668	0	1,531

Таблица 1

Расчёты выполнены для итоговой массы шпинели 0,3 грамма.

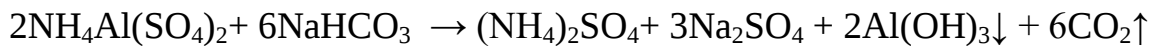
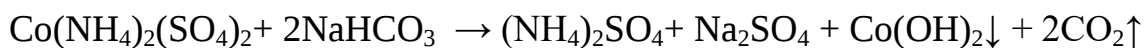
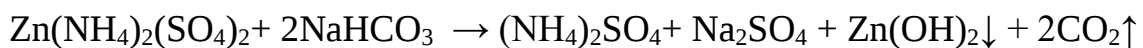
Прекурсоры были взяты в стехиометрических соотношениях и растворены в воде, после чего раствор был нагрет на газовой горелке. В горячий раствор был добавлен избыток гидрокарбоната натрия, что сопровождалось бурным выделением CO_2 и выпадением осадка.



На *рис. 4* можно видеть, каким получается раствор после соосаждения.

Рис. 4 Получение шпинели методом соосаждения

Реакции, протекающие при добавлении в раствор гидрокарбоната натрия:



После этого стакан оставлялся охлаждаться, чтобы впоследствии соль можно было бы отделить методом фильтрования. (рис.5)



Рис. 5 Охлаждённые растворы



Рис. 6 Фильтрование растворов

Далее остаток отфильтровывали на бумажном фильтре (рис.6) и ставили фильтры сушиться в сушильный шкаф (рис.7). Затем с фильтров снимался образец, тщательно перетирался в ступке, рассыпался по тиглям и отправлялся на обжиг при 900 и 1200 градусов Цельсия (рис.8).

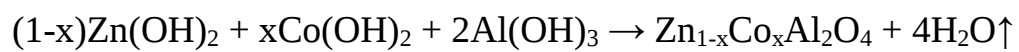


Рис.7 Фильтр после сушки в сушильном шкафу



Рис.8 Тигли на обжиг при 1200 °С

Реакция, протекающая при обжиге:



Анализ результатов

Градиент цвета меняется, как показано на *рис.9* и *рис.10*. По этой зависимости можно заметить, что чем больше содержание кобальта в шпинели, тем более насыщенный цвет мы получаем. При 1200°C цвет образца синий, а при 900°C также синий, но с зеленоватым оттенком. Поэтому можно сделать вывод, что при обжиге при 900°C кристаллизация прошла не до конца, поэтому цвет немного отличается от предполагаемого.

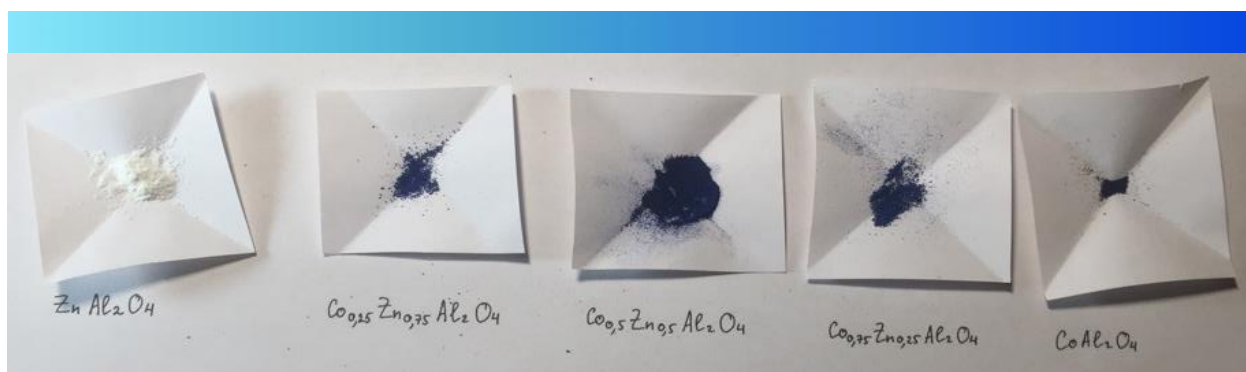


Рис.9 Градиент цвета шпинелей, обожженных при 1200°C



Рис.10 Градиент цвета шпинелей, обожженных при 900°C

Все образцы были отданы на рентгенофазовый анализ (РФА). Полученные результаты были обработаны с помощью программ WinXpro и Origin.

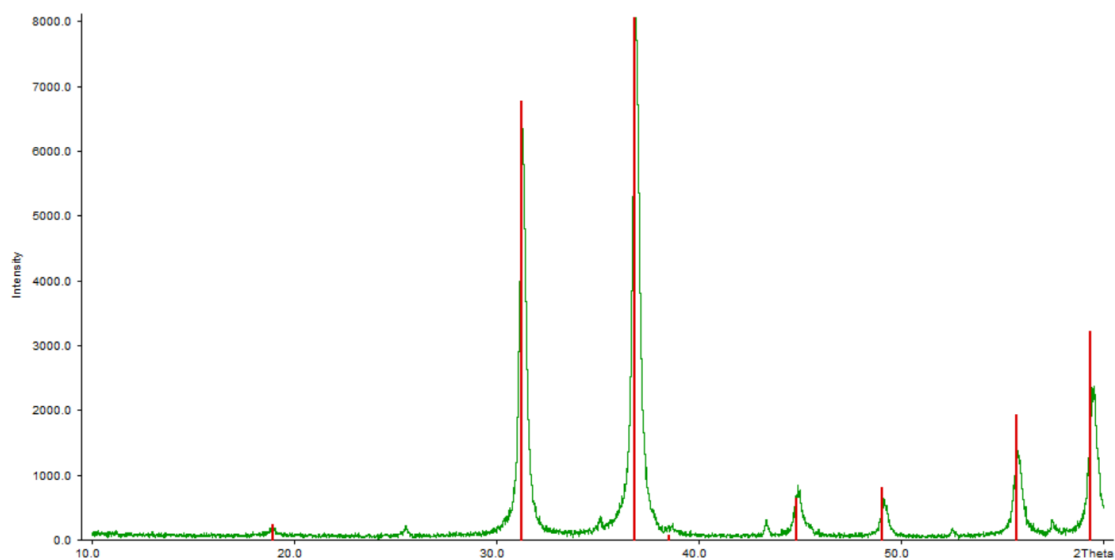


Рис.11 Рентгенограмма образца ZnAl₂O₄ (1200°C)

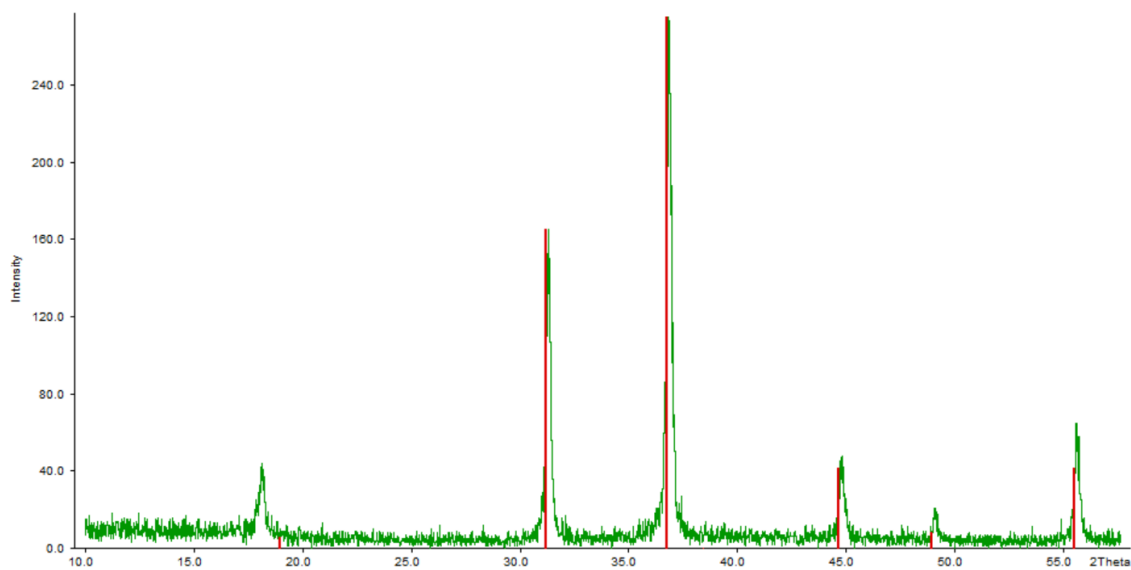


Рис.12 Рентгенограмма образца CoAl₂O₄ (1200°C)

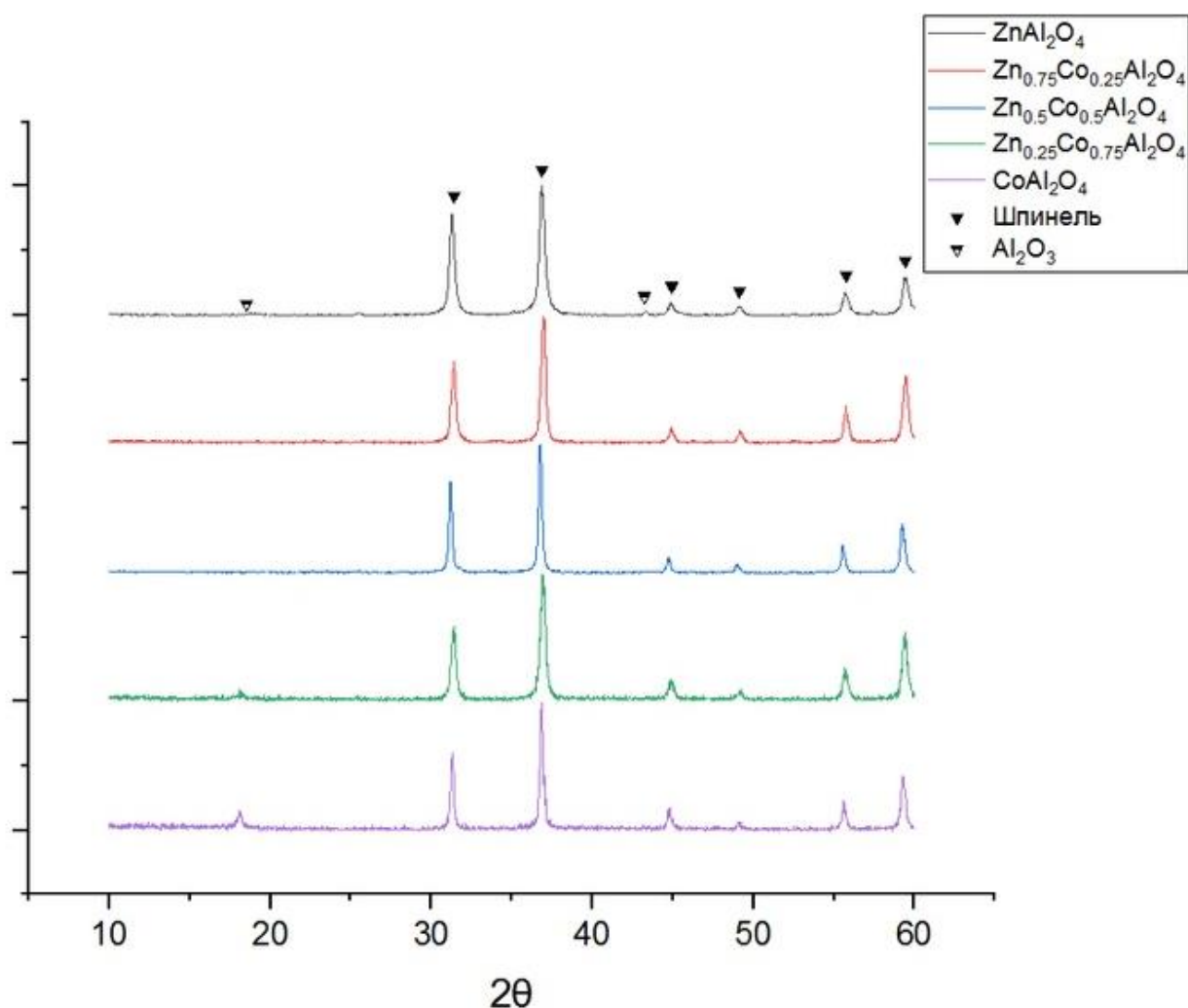


рис. 13 Рентгенограмма образцов $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ при всех x

Из *рис.11* и *рис.12* видно, что ширина пиков, соответствующих шпинели ZnAl_2O_4 , увеличивается, когда катион Co^{2+} встраивается в структуру шпинели, что говорит о несовершенстве структуры кристалла.

На *рис.13* видно, что пики, соответствующие $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ при различных x совпадают, из чего следует, что полученные образцы имеют одинаковую кристаллическую структуру.

Для всех образцов были рассчитаны параметры кристаллической решётки. При увеличении концентрации кобальта в шпинели они возрастают (за исключением некоторых отклонений), следовательно, выполняется закон Вегарда (см. *рис.14*).

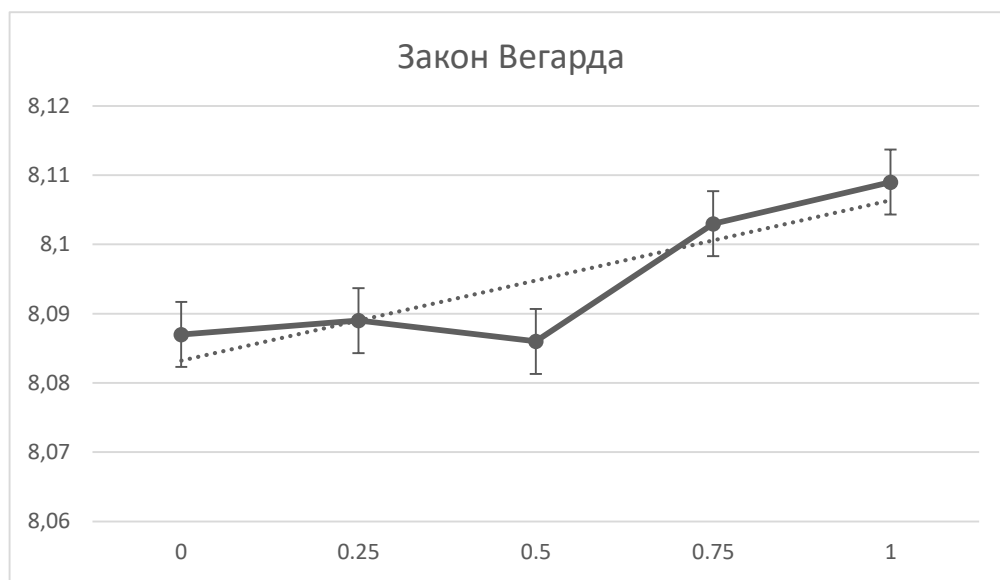


Рис.14 Выполнение закона Вегарда для образцов, обожжённых при 1200°C

Также был подсчитано содержание шпинели в полученном образце через корундовые числа по формуле:

$$w_k = \frac{I_k^{\max} / RIR_k}{\sum_i I_i^{\max} / RIR_i}$$

Содержание примесей для $ZnAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$ при температуре обжига 1200°C записаны в *таблицу 2*. Были выбраны шпинели, обожжённые при 1200°C, так как на рентгенограмме образцов, обожжённых при 900°C много шумов, которые не позволяют достаточно точно определить пики. На *рис.15* и *рис.16* приведены рентгенограммы, на основе которых проводились вычисления.

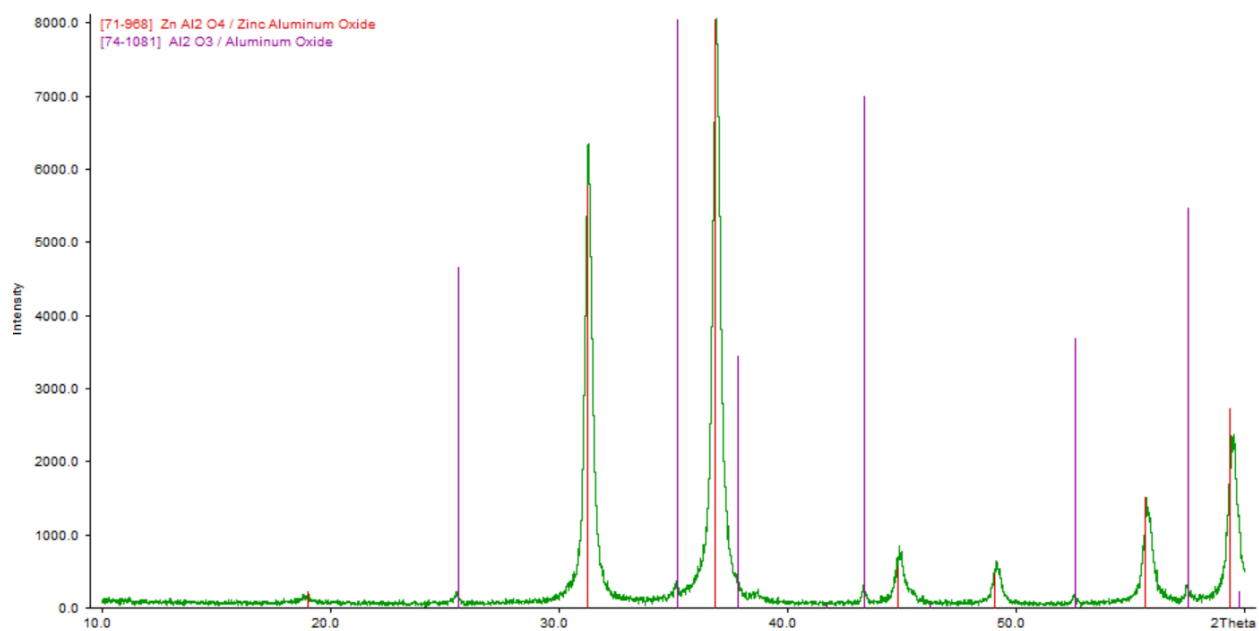


Рис.15 Рентгенограмма шпинели состава ZnAl_2O_4

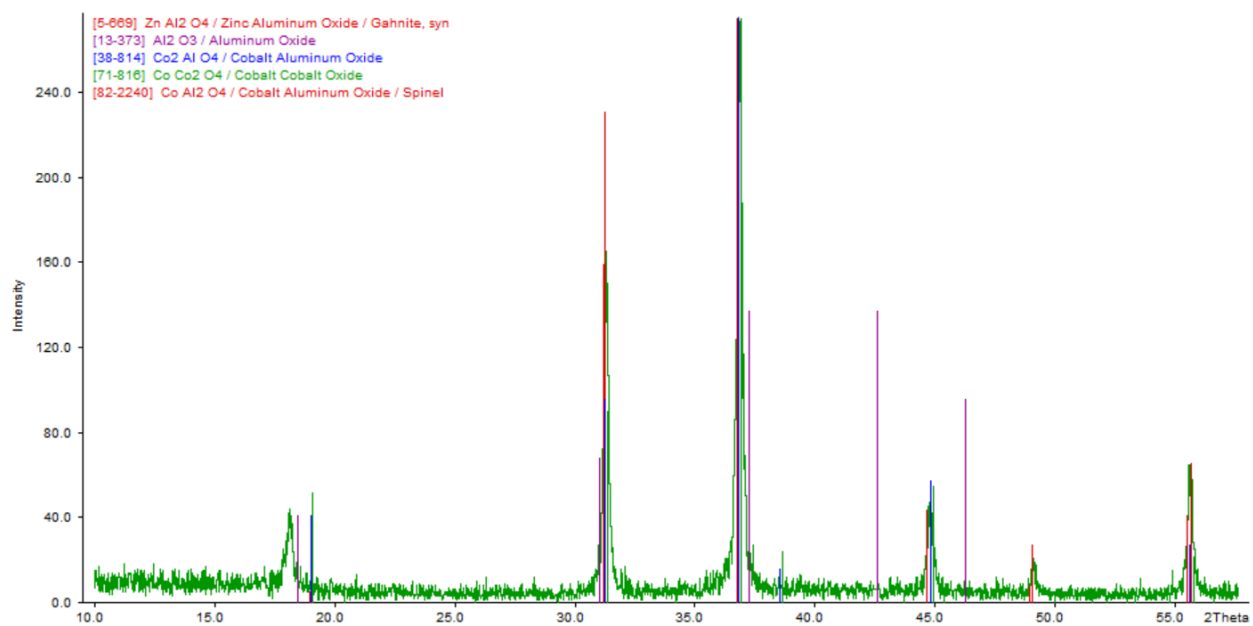


Рис.16 Рентгенограмма шпинели CoAl_2O_4

Соединения	CoAl_2O_4	ZnAl_2O_4
ZnAl_2O_4	11,44%	89,07%
Al_2O_3	14,11%	10,93%
CoAl_2O_4	49,5%	-
Co_3O_4	8,62%	-
Co_2AlO_4	16,32%	-

Таблица 2 Процентное содержание веществ в полученных образцах

Выводы

- Приобретён навык работы в лаборатории.
- Выяснено, что чем больше содержание хромофора в твёрдом растворе, тем ярче окрашенным становится образец.
- Приобретён навык работы в WinXrow и Origin.
- Подтверждено выполнение закона Вегарда для $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$.

Список литературы

- Вест А. Химия твердого тела. М.: «Мир», 1988
- Гл. ред. И.Л.Кнунянц, Н.С.Зефиров. Химическая энциклопедия. «Советская энциклопедия», 1998.
- Отчеты по 10-недельным практикумам прошлых лет
- Никольский Б.П. Справочник химика, т. 3. Л.:«Химия», 1965
- Д.О.Чаркин, А.И.Баранов, П.С.Бердоносков. Методическая разработка к практикуму "Начала химического эксперимента"