

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчёт по десятинедельному практикуму

Синтез и исследование шпинелей состава



Выполнили студенты 1 курса:

Рубцов Иван

Никифоров Артём

Научные руководители:

Зыкин М. А.

Ларионов Д. С.

Володина М. О.

Григорьева А. В.

г. Москва

2018

Оглавление

Введение.....	5
Свойства шпинелей	5
Задачи работы.....	6
Пигменты на основе шпинелей.....	6
Способы синтеза шпинелей.....	8
1. <i>Синтез из смеси оксидов</i>	8
2. <i>Синтез из смеси кислородосодержащих солей.....</i>	8
3. <i>Метод совместного осаждения.....</i>	9
Шпинель $MgAl_2O_4$.....	10
Структура	10
Гаусманит -- $MnMn_2O_4$	13
Браунит — Mn_2O_3	13
Галаксит	14
Правило Юм-Розери	14
Основные принципы качественного и количественного рентгенофазового анализа (РФА)	14
Формула Вульфа-Брегга	16
Экспериментальная часть.....	18
Опыт №1. Синтез шпинелей состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$ методом сплавления кристаллогидратов	18
Расчёты составов образцов	18
Ход работы.....	19
Опыт №2. Синтез шпинелей методом гидрокарбонатного соосаждения ...	20

Расчёты составов образцов	20
Ход работы.....	20
Обработка результатов	21
Цвет полученных шпинелей	21
1. Цвет шпинелей $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$	21
Галаксит ($Mg_xMn_{1-x}Al_2O_4$):.....	22
$MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$:.....	22
Результаты РФА	23
1. Сравнение методов синтеза.....	23
2. РФА для шпинелей $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$	24
Исследование выполнения закона Вегарда:	28
3. РФА для шпинелей $Mg_xMn_{1-x}Al_2O_4$	29
Закон Вегарда:	32
3. РФА для шпинелей $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$	32
Закон Вегарда:	36
Дополнительное исследование	37
Выводы	39
Список используемой литературы	40

Введение

Свойства шпинелей

Порошок шпинели в основном используют в качестве пигмента. Пигменты на основе шпинелей используются во всех связующих материалах. Они отвечают самым строгим требованиям, предъявляемым к светостойкости, устойчивости к воздействию атмосферных факторов и химических веществ. По токсичности эти материалы не вызывают никаких опасений и могут использоваться для окраски пластиковой посуды или игрушек [17].

Шпинель $MgAl_2O_4$ была широко изучена в связи с совокупностью особенностей, таких как: хорошие оптические свойства, инертность против основных и кислых шлаков, высокая механическая прочность, как при комнатной температуре, так и при высоких температурах. тугоплавкость (температура плавления составляет $2135\text{ }^{\circ}C$), низкий коэффициент теплового расширения, низкая диэлектрическая константа, хорошие каталитические свойства [1-5].

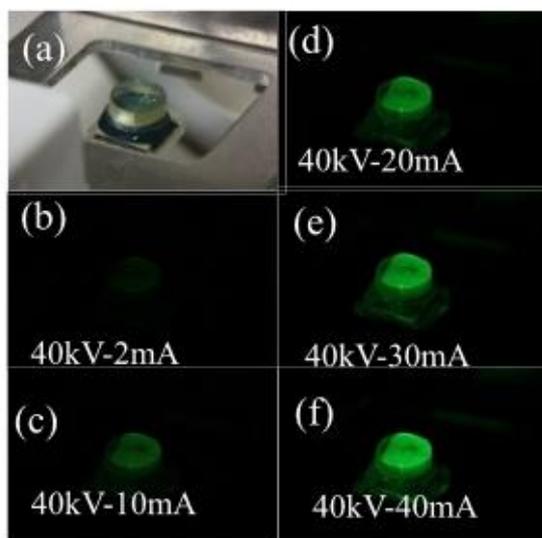


Рисунок 1. Люминесценция шпинели

Множество работ было посвящено изучению фотолюминесценции кристаллов допированной марганцем шпинели $MgAl_2O_4$ [6-8], а в некоторых работах сообщается о люминесценции кристаллов данной шпинели под воздействием рентгеновского и γ -излучения [9-10].

Рис.1 Люминесценция шпинели

Целью данной работы является синтез порошка шпинели состава

$Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$, а также исследуются его свойства.

Задачи работы

- 1) Синтезировать шпинели состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$.
- 2) Сравнить методы синтеза и сделать выводы.
- 3) Изучить тематическую литературу.
- 4) Приобрести навыки работы в WinXrow, Jana2006, Origin и Match.
- 5) Получить опыт работы в химической лаборатории.
- 6) Получить опыт в написании научных работ.
- 7) Получить краски на основе шпинелей.
- 8) Сделать выводы.

Пигменты на основе шпинелей

Пигменты – это высокодисперсные вещества нерастворимые (в отличие от красителей) в воде, органических растворителях, пленкообразователях и других средах, обладающие определённым набором оптических, механических, сорбционных свойств [14]. Естественные пигменты обладают рядом свойств, схожих с синтетическими.



Рисунок 2

Однако все чаще начали

использоваться синтетические, так как они имеют постоянный химический состав, более широкую цветовую гамму и стабильность при их термообработке, долговечность при эксплуатации.

Чистые оксиды могут служить красителями, но их окраска в процессе закрепления нестабильна и в большей степени зависит от температурного и газового режимов. Поэтому для стабилизации цвета необходимо их перевести

в химическое соединение, нерастворимое и мало подверженное изменению окраски при нестабильности среды и температуры [15].

Для изготовления керамических пигментов в качестве хромофорных сырьевых материалов применяются соли и оксиды переходных металлов, редкоземельных элементов, а также алюминия, цинка, циркония, олова, магния, кальция, кремния и других [16]. В качестве минеральных пигментов могут быть использованы оксиды и соли в основном поливалентных металлов.

Окраска естественных минералов группы шпинелей самая разнообразная – от черного до зеленовато-синего. Цвет соединения зависит от спектра поглощения данного вещества в видимой области и определяется возможностью перехода электронов на различные энергетические уровни, а следовательно -- наполненностью электронных оболочек. Окраска большинства природных и синтезированных минеральных веществ связана с наличием в их составе d или f-элементов. К числу особенностей строения атомов этих элементов относится незаполненность электронных подуровней, что обуславливает электронные переходы под воздействием световой энергии.

Окраска минералов категории шпинелей монокроматическая, обусловлена наличием хромофоров. Хромофоры могут входить в состав минералов как основные компоненты их структуры или как изоморфные смеси. При этом окраска минералов выступает как прямое следствие взаимодействия d-орбиталей атомов хромофоров с окружающими их ионами внутри кристаллической решетки.

Посторонние атомы занимают положение, которое предназначено для основных атомов, при этом образуются твердые растворы замещения. Подобные ряды твердых растворов наблюдаются при синтезе исследуемых пигментов. Поэтому такие шпинели могут давать изоморфные смеси, то есть можно создать ряд шпинельных пигментов, обеспечивающих различную окраску и устойчивых к воздействию высоких температур. [14]

Способы синтеза шпинелей

1. Синтез из смеси оксидов

Для синтеза поликристаллических порошковых материалов чаще всего используют прямые взаимодействия смесей исходных компонентов, но для протекания реакций обычно необходимо нагревание до высоких температур. Согласно термодинамическому расчёту, MgO и Al₂O₃ должны реагировать с образованием MgAl₂O₄, однако скорость этой реакции при обычных температурах очень мала. Взаимодействие смеси порошков оксидов магния и алюминия становится сколько-нибудь заметным лишь выше 1200 °С, а для завершения реакции требуется выдержка этих смесей в течение нескольких суток при 1500 °С [11].

Скорость твердофазных реакций зависит от трёх факторов:

- 1) Площади контакта между реагирующими твёрдыми фазами, и, следовательно, площади поверхности реагентов.
- 2) Скорости зародышеобразования новой фазы (MgAl₂O₄) на стыке двух фаз (MgO и Al₂O₃)
- 3) Скоростей диффузии ионов в фазах-участниках реакции, в особенности в фазе продукта реакции.

Очевидно, что для ускорения протекания реакции следует усиливать действие каждого из этих факторов.

2. Синтез из смеси кислородосодержащих солей

Исходными веществами для синтеза MgAl₂O₄ являются MgO и Al₂O₃. Для увеличения поверхности контакта, и, следовательно, скорости взаимодействия следует использовать как можно более тонкозернистые порошки. Возможно использование кислородосодержащих солей и гидроксидов алюминия и магния, разлагающихся при относительно низких температурах (600-1200 °С) и дающих тонкодисперсные порошки Al₂O₃ и MgO соответственно, обладающие высокой удельной поверхностью и реакционной способностью.

При этом нет необходимости подвергать соли разложению в отдельной операции. [12]

Если реагенты берутся в виде кислородосодержащих солей, смесь следует выдерживать некоторое время при температуре разложения с тем, чтобы последнее происходило в контролируемых условиях. Если этого не делать, а нагревать сразу до более высокой температуры, то разложение будет развиваться слишком быстро, что может повлечь за собой вспучивание, разламывание образца или даже его выброс из тигля. Время полного завершения реакции, зависящее, безусловно, от температуры, обычно составляет несколько часов или даже суток. Более быстрому протеканию реакции, как правило, способствует периодическое охлаждение и перемол реакционной смеси. Целью этих операций является развитие поверхности контакта реагирующих частиц, так как спекание и рост зёрен (исходных реагентов и продукта), происходящее при высокой температуре одновременно с основной реакцией, уменьшают площадь контакта и снижают тем самым скорость реакции. Если элементы, входящие в состав реакционной смеси, обладают переменной степенью окисления, то наряду с температурой, существенна и атмосфера, в которой проходит реакция.

Марганец обладает переменной степенью окисления, и при синтезе оксидных фаз, содержащих Mn^{2+} следовало обеспечить восстановительную атмосферу, чтобы предотвратить возможное окисление марганца. В данной работе такие исследования не проводились.

3. Метод совместного осаждения

Помимо очевидного влияния температуры на скорость твердофазной реакции между веществами, смешанными механическим путём, сильное воздействие оказывают размер частиц, степень их гомогенизации и степень контактирования отдельных зёрен. Используя приём совместного осаждения

компонентов реакции, в ряде случаев можно получить одновременно малый размер частиц и высокую степень гомогенизации, что соответствует ускорению твердофазной реакции. Возможно, что для образования продукта потребуется гораздо более низкая температура, чем при работе со смесью оксидов, полученной механическим смешением. Описанный приём малопригоден для реагентов, сильно различающихся по растворимости в воде или по скорости образования осадков, в том числе систем, склонных к образованию пересыщенных растворов. Его не следует применять при получении препаратов высокой чистоты и материалов со строго заданной стехиометрией.

Отметим, что в данной работе для синтезирования шпинелей были использованы способы №2 и №3.

Шпинель $MgAl_2O_4$

Структура

Смешанные оксиды со структурой шпинели характеризуются общей формулой AB_2O_4 (А и В – металлы). Родоначальником этого класса соединений является благородная шпинель $MgAl_2O_4$. Подавляющая их масса кристаллизуется в кубической сингонии, образуя кристаллы обычно октаэдрического (рис 1, №1-4), реже ромбо-додекаэдрического облика (рис 3, №5) [12]. Лишь некоторые принадлежат к тетрагональной сингонии, причем облик кристаллов также октаэдрический. Особняком стоит соединение аналогичной химической формулы - хризоберилл. Ионный радиус Be^{2+} настолько мал, что это соединение имеет существенно отличную структуру, кристаллизуясь в ромбической сингонии [13].

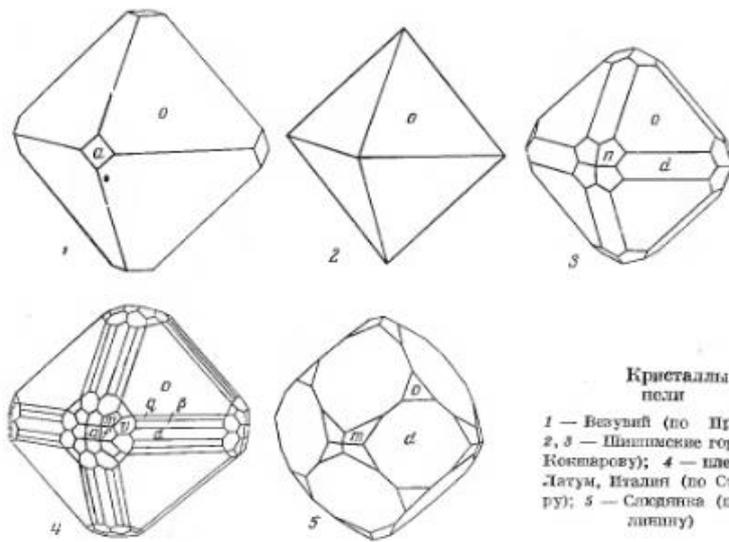
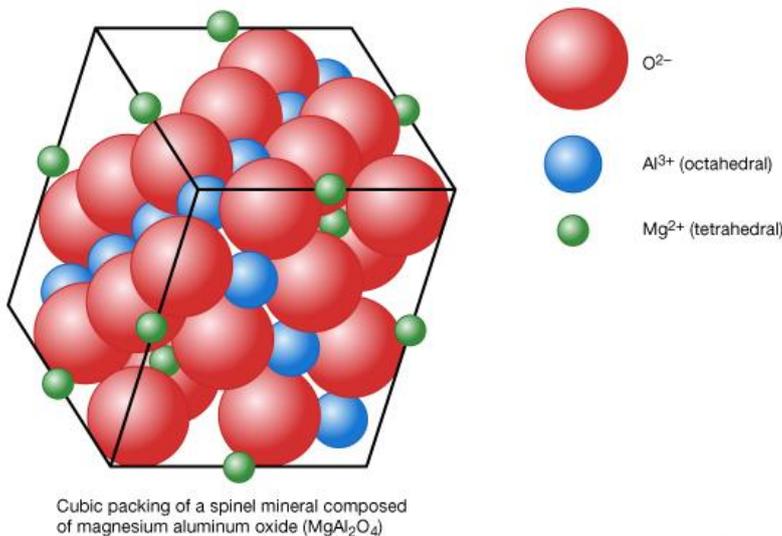


Рисунок 3

Кристалл шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены анионы, образующие плотнейшую

кубическую трехслойную упаковку. Элементарная ячейка - куб с удвоенным ребром: она состоит из 8 катионов X, 16 катионов Y и 32 анионов, т.е. на элементарную ячейку приходится восемь формульных единиц, т.е. формулу можно представить в виде $A^8B_{16}O_{32}$. В структуре шпинели имеются две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая (А-подрешетка), и октаэдрическая, (В подрешетка) (рис 4).

Spinel structure



© Encyclopædia Britannica, Inc.

Рисунок 4

Координационное число аниона в решетке шпинели равно 12, координационное число катиона в тетраэдрическом положении 4, в октаэдрическом положении 6.

Катионное распределение по подрешеткам А и В определяется типом химических связей, которые возникают между атомами катионов и атомами кислорода. 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^{3+} , 16 октаэдров - $8A^{2+}$ и $8M^{3+}$); промежуточные. То, какую структуру (нормальную или обращенную) будет иметь данная шпинель, определяется следующими факторами:

1. относительными размерами А и В
2. константами Маделунга для нормальной и обращенной шпинели
3. энергией стабилизации полем лигандов, эффектами поляризации или ковалентности.

Кристаллическая структура минералов группы шпинели имеет довольно сложный вид. Кислородные ионы плотно упакованы в плоскостях, параллельных граням октаэдра. Двухвалентные катионы (Mg^{2+} , Mn^{2+} и др.) окружены четырьмя ионами кислорода в тетраэдрическом расположении, в то время как трехвалентные катионы (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и др.) находятся в окружении шести ионов кислорода по вершинам октаэдра. При этом каждый ион кислорода связан с одним двухвалентным и тремя трехвалентными катионами. Таким образом, структура характеризуется сочетанием изометрических "структурных единиц" - тетраэдров и октаэдров, причем каждая вершина является общей для одного тетраэдра и трех октаэдров.

Эти особенности структуры хорошо объясняют такие свойства этих минералов, как оптическая изотропия, отсутствие спайности, химическая и термическая стойкость соединений, довольно высокая твердость и прочие.

При обработке результатов РФА в наших образцах были найдены примеси, которые имеют свой цвет и, соответственно, влияют на цвет всего образца.

Гаусманит -- $MnMn_2O_4$.

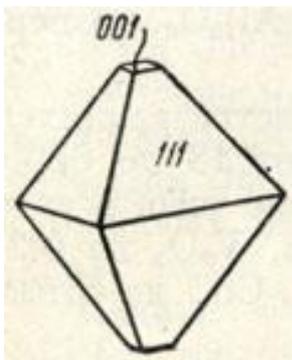


Рисунок 5

Сингония тетрагональная; дитетрагонально-дипирамидальный в. с. L^4L^25PC Кристаллическая структура та же, что и у шпинели, несмотря на то что минерал принадлежит к тетрагональной сингонии. Обычно распространен в виде зернистых агрегатов. Кристаллы встречаются лишь в пустотах. Облик кристаллов октаэдрический (рис. 5). Цвет гаусманита черный. Блеск у не затронутых окислением кристаллов сильный алмазный или полуметаллический [13].

Браунит — Mn_2O_3 .

Минерал диморфен. Более высокотемпературная кубическая модификация $P-Mn_2O_3$ устойчива при температурах $700—940^\circ$; тетрагональная — $a-Mn_2O_3$ образуется при более низких температурах. Обе модификации получают искусственно и устойчивы при комнатной температуре.

Химический состав: MnO 44.8%, MnO_2 55.2%.

Сингония тетрагональная. Рентгенометрически недостаточно изучен. Кристаллы имеют октаэдрический облик; тетрагональная дипирамида, приближающаяся по углам к октаэдру, находится иногда в комбинации с гранями призмы и пинакоида. Цвет браунита черный. Блеск полуметаллический. Непрозрачен. Отражательная способность невысокая — 18 [13].

Галаксит



Рисунок 6

Галаксит ($MnAl_2O_4$) — минерал класса окислов и гидроокислов, назван по месту находки около города Галакс (США). Синоним — марганцевая шпинель. Структура и морфология кристаллов -- кубическая сингония. Пространственная группа — $Fd\bar{3}m$. Структура нормальной шпинели. Цвет чёрный, шоколадно-бурый. [19]

Основной способ исследования полученных образцов, который использовался в данной работе – рентгенофазовый анализ (РФА).

Правило Юм-Розери

Согласно эмпирическому правилу Юм-Розери катионы могут замещаться, если их ионные радиусы не различаются более, чем на 15%, а также если подобны электрохимически, т.е. находятся недалеко друг от друга в электрохимическом ряду напряжений.

Ионные радиусы по Шеннону и Прюитту соответственно равны:

$$r(Al^{3+}_{(KЧ=6)})=0,68\text{Å}, r(Mn^{3+}_{(KЧ=6)})=0,79\text{Å}, r(Mg^{2+}_{(KЧ=4)})=0,7\text{Å}, r(Mn^{2+}_{(KЧ=4)})=0,82\text{Å}$$

Логично предположить, что соответствующие ионы марганца будут встраиваться как в позиции магния, так и в позиции алюминия.

Основные принципы качественного и количественного рентгенофазового анализа (РФА)

Для каждого вещества при заданной длине волны набор интенсивностей отражений I_{hkl} и соответствующих им межплоскостных расстояний d_{hkl}

оказывается характеристичным, что позволяет провести идентификацию фаз в образце (качественный анализ).

Рассмотрим, каким образом происходит идентификация образца по данным РФА. Если брутто-формула вещества известна, то для определения состава, нужно сопоставить данные по интенсивности и межплоскостным расстояниям исследуемого образца с соответствующими данными для допустимых химических соединений из базы данных. При частичном изоморфном замещении атомов в кристаллическом веществе интенсивность линий может и не измениться (в случае близких порядковых номеров замещаемых атомов), но параметры ячейки и межплоскостные расстояния обязательно изменятся.

Считается, что вещество в образце присутствует, если все яркие и большинство слабых линий данного соединения присутствуют на рентгенограмме. Если же часть ярких линий отсутствует, то совпадение остальных линий, вероятно, является случайным. В целях идентификации фазы при хорошем совпадении величин d_{hkl} небольшой разницей в интенсивностях отражений обычно пренебрегают.

К сильному изменению интенсивностей отражений с определенными индексами hkl может привести наличие текстуры (преимущественной ориентации кристаллов в поликристаллическом образце). Например, при растирании в порошок кристаллов слоистых соединений образуются пластинчатые кристаллики, которые в образце будут располагаться преимущественно параллельно. В этих случаях интенсивность линий, полученных от плоскостей, параллельных поверхности пластинок, сильно увеличивается. Так, если плоскость спайности параллельна координатной плоскости XY, то повышенную интенсивность будут иметь отражения с индексами 001. Если кристаллики имеют форму иголок, то будет увеличиваться интенсивность линий от плоскостей, расположенных вдоль оси иголок. Например, если ось кристаллов параллельна кристаллографической

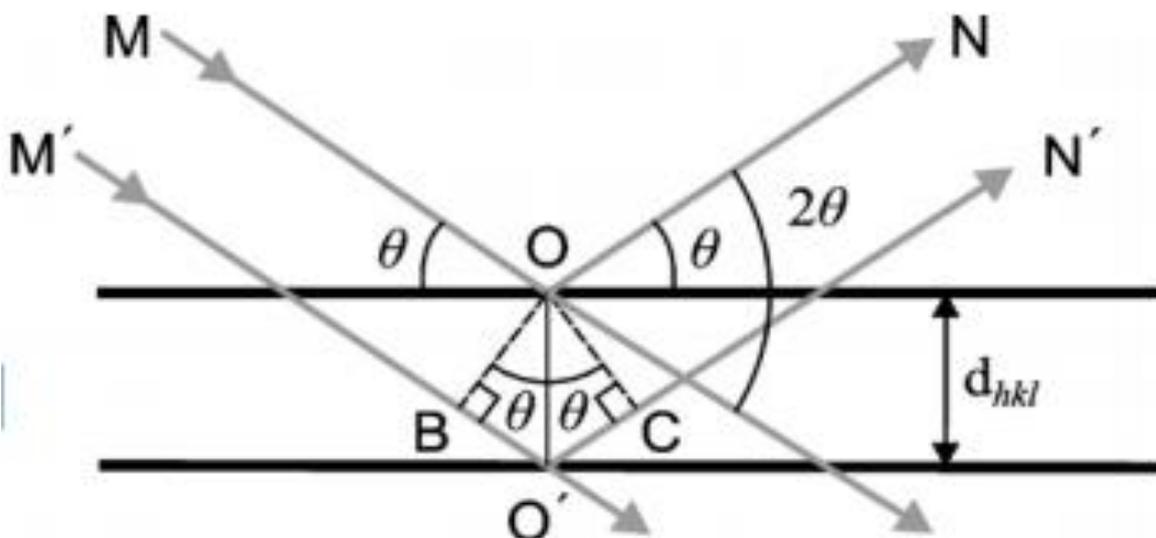
оси Z , то влияние текстуры будет проявляться в отражениях с индексами $hk0$. Относительная интенсивность линий при исследовании текстурированного образца может меняться в десятки раз.

Для количественного фазового анализа очень важно правильно определить интенсивности отражений, поскольку интенсивность линий прямо пропорциональна массовой доле вещества в смеси. Допустим, нам необходимо узнать количество компонента A в образце. В методе внутреннего стандарта необходимо наличие еще одного образца, который содержит известное количество определяемого компонента A' . Далее к обоим образцам примешивается известное количество компонента B , дифракционные линии которого не совпадают с линиями компонентов образца. Используя соотношения: $m_A/m_B = k I_A/I_B$ и $m_{A'}/m_{B'} = k I_{A'}/I_{B'}$, по известным m_A , m_B и $m_{B'}$ можно рассчитать $m_{A'}$. В качестве компонента B часто используют корунд, который дает четкие и интенсивные линии, а для упрощения расчетов в базе данных обычно приводят корундовое число – отношение интенсивности самого яркого для данной фазы отражения к интенсивности самого яркого отражения в дифракционном спектре корунда.

Кроме того, параметры элементарной ячейки твердого раствора зависят от присутствия отдельных компонентов, и точное определение параметров также позволяет количественно определить состав твердого раствора.

Формула Вульфа-Брегга

Дифракцию рассеянных рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл упрощенно можно представить как отражение лучей от кристаллографических полупрозрачных плоскостей и последующую интерференцию отраженных волн, как это сделали У.Л. и У.Г. Брегги и, независимо от них, Г.В. Вульф в 1913 г.



$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda \text{ (формула Вульфа-Брегга),}$$

где λ – длина волны падающего излучения; n – порядок отражения (целое число, указывающее сколько длин волн укладывается в разности хода лучей, отраженных соседними плоскостями); θ_{hkl} – угол скольжения падения (между падающим пучком рентгеновских лучей и отражающей плоскостью).

Для обработки результатов РФА были использованы программы WinCrown, Jana2006, Origin и Match.

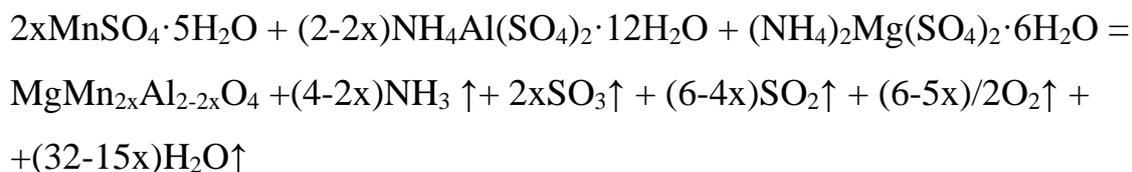
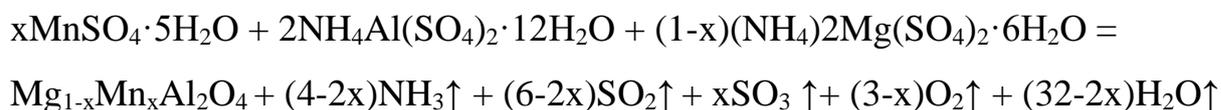
Экспериментальная часть

Опыт №1. Синтез шпинелей состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$ методом сплавления кристаллогидратов

Расчёты составов образцов

В качестве исходных веществ были взяты алюмоаммонийные квасцы ($NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), шёнит магния ($(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) и пентагидрат сульфата марганца ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$)

Все навески рассчитывались на 2 г конечного продукта согласно уравнениям реакций:



Результаты расчётов представлены в таблицах

Таблица 1

$MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$		$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$
$MgMn_{0,3}Al_{1,7}O_4$	масса, г	10,24	4,55	10,24
$MgMn_{1,4}Al_{0,6}O_4$	масса, г	3	3,77	3,72
$MgMn_{1,75}Al_{0,5}O_4$	масса, г	1,19	3,58	4,42

Таблица 2

$Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$		$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$MnSO_4 \cdot 5 H_2O$
$Mg_{0,95}Mn_{0,05}Al_2O_4$	масса, г	6,31	4,53	3,19
$Mg_{0,8}Mn_{0,2}Al_2O_4$	масса, г	6,11	3,69	2,60
$Mg_{0,65}Mn_{0,35}Al_2O_4$	масса, г	5,93	2,91	2,05
$Mg_{0,6}Mn_{0,4}Al_2O_4$	масса, г	5,87	2,66	1,87
$Mg_{0,2}Mn_{0,8}Al_2O_4$	масса, г	5,24	0	2,79
$Mg_{0,1}Mn_{0,9}Al_2O_4$	масса, г	5,33	0,40	2,55
$MnAl_2O_4$	масса, г	5,43	0,82	2,31

Ход работы

Смесь точных навесок исходных веществ ($NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $MnSO_4 \cdot 5 H_2O$) тщательно перетёрли в фарфоровой ступке до образования мелкого однородного порошка, после чего прокалили на горелке Теклю. Наблюдали образование пузырей, связанное с выделением газов (предположительно NH_3 и H_2O). После остывания, образцы повторно перетёрли и обожгли на горелке Мюнке, наблюдали выделение газа (предположительно SO_3 , SO_2 и остатки H_2O и NH_3).

Затем образцы повторно перетёрли и отправили на обжиг при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в тигельную печь. После обжига в тигельной печи наблюдали появление цвета. Впоследствии образцы были вновь перетёрты и разделены на две части. Первая часть была отправлена на рентгенофазовый анализ (РФА), вторую часть отправили в тигельную печь на обжиг при $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Вторая часть после обжига также была отправлена на РФА.



Опыт №2. Синтез шпинелей методом гидрокарбонатного соосаждения

Расчёты составов образцов

Для синтеза был выбран метод гидрокарбонатного соосаждения. Способы с использованием оксалатов и гидроксидов нецелесообразны – алюминий образует устойчивый растворимый оксалатный комплекс и гидроксид алюминия растворяется при воздействии щелочей.

В качестве исходных веществ были взяты алюмоаммонийные квасцы ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), шёнит магния ($(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), пентагидрат сульфата марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) (те же вещества, что и в первом опыте), а также гидрокарбонат натрия (NaHCO_3).

Ход работы

Точные навески пентагидрата сульфата марганца и алюмоаммонийных квасцов перетёрли и растворили при постоянном перемешивании в стакане, наполовину заполненном кипящей водой. Затем при постоянном перемешивании медленно добавляли гидрокарбонат натрия (реакция сопровождалась интенсивным вспениванием из-за выделения CO_2). Осадок декантировали и промывали водой до тех пор, пока из раствора не перестал выпадать осадок при сливании его с хлоридом бария (качественная реакция на сульфат- и карбонат-ионы). После промывания осадок отфильтровали на бумажном фильтре, высушили в сушильном шкафу и перетёрли в фарфоровой ступке. Затем данные образцы перетирались и обжигались так же, как и в первом опыте. Появление цвета наблюдали уже после обжига на горелке Мюнке, это предположительно связано с лучшей гомогенизацией образцов в опыте 2.

Обработка результатов

Цвет полученных шпинелей

1. Цвет шпинелей $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$

Обычная шпинель:

900°C



Рисунок 7

Они же при 1200°C

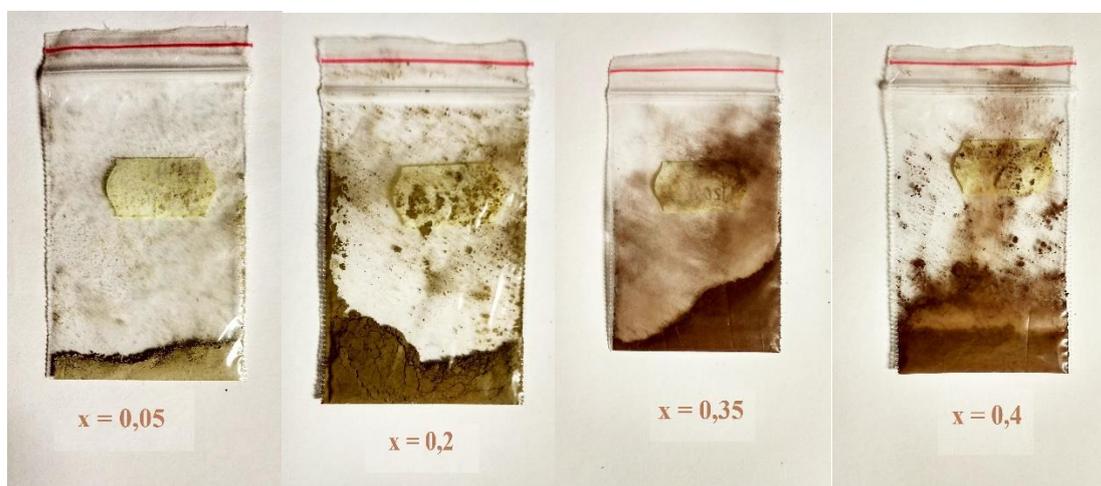


Рисунок 8

Из рисунков видно, что по мере увеличения количества марганца в твердом растворе, цвет образцов становится более насыщенным и более темным.

Галаксит ($Mg_xMn_{1-x}Al_2O_4$):

Ниже представлены фотографии образцов, обожженных при температуре 1200°. Приводить фотографии образцов, обожжённых при 900°C, смысла нет, так как цвет шпинелей почти не изменился.

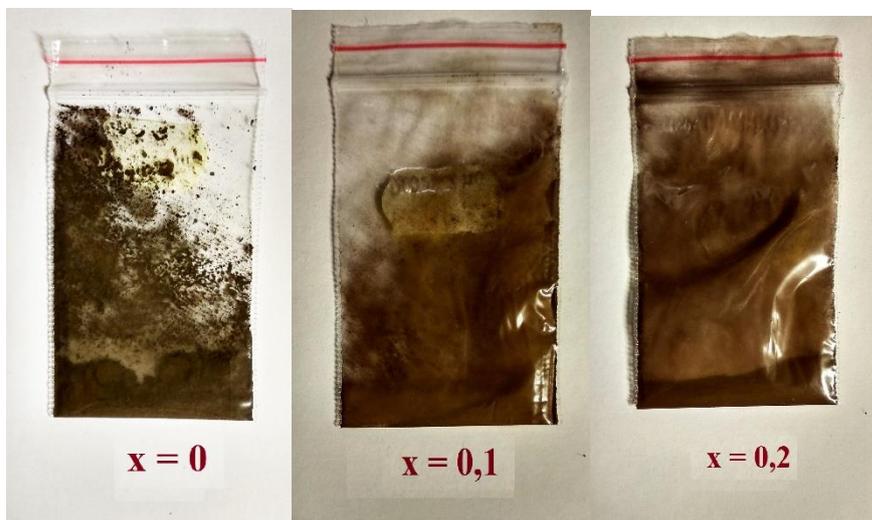


Рисунок 9

В данном ряду можно заметить схожую закономерность – чем больше марганца, тем насыщеннее цвет.

$MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$:



Рисунок 10

Здесь сравнивается цвет шпинелей, где преобладает алюминий ($x = 0,15$), и шпинелей, где преобладает марганец ($x = 0,7$ и $x = 0,875$). Марганец придает образам темно-коричневый цвет.

Результаты РФА

1. Сравнение методов синтеза

К сожалению, «честно» сравнить эти методы качественно у нас не вышло, так как мы не успели отправить образцы, полученные соосаждением, на обжиг при 1200°C .

Однако, мы сравнили рентгенограммы одного и того же вещества, полученного разными методами при 900°C (граф. 1).

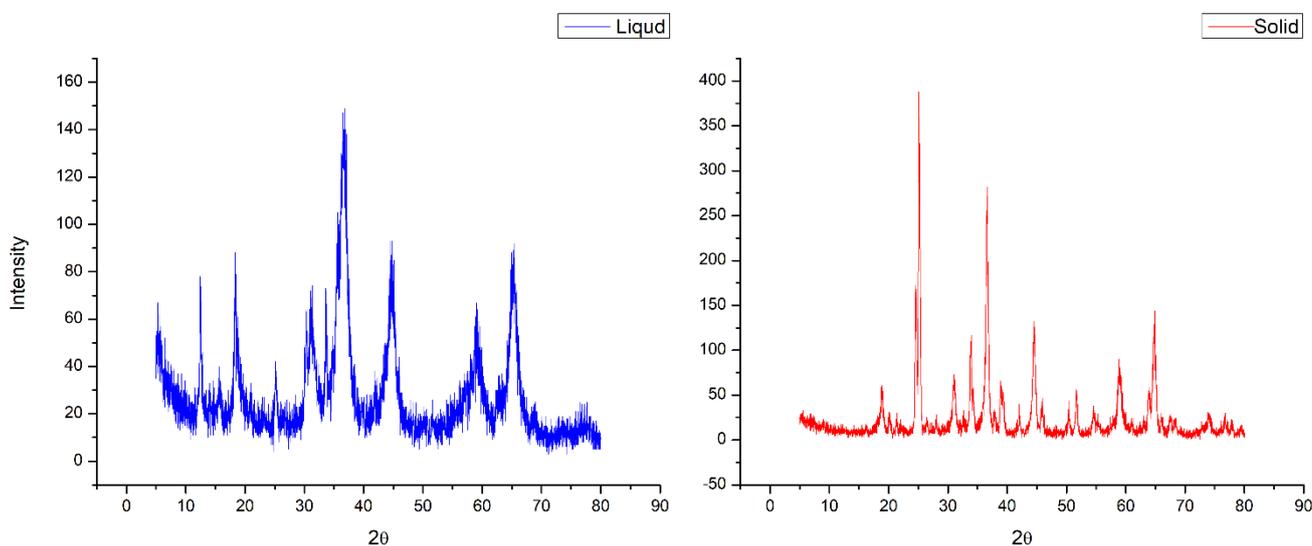


График 1

Как можно заметить, первый график больше похож на однофазную систему, чем второй. Это связано с тем, что выпавшие из раствора вещества лучше гомогенизированы и начинают реагировать друг с другом с образованием

жидкого раствора при более низких температурах, чем смесь исходных солей, гомогенизированных механически.

С другой стороны, метод твердофазного синтеза намного быстрее и легче.

2. РФА для шпинелей $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$

По ходу практикума мы синтезировали 8 образцов с Mn^{2+} растворяющимся в шпинели $MgAl_2O_4$: 4 при $1200^\circ C$ и 4 при $900^\circ C$.

При сравнении рентгенограмм образцов, отожжённых при $900^\circ C$ и при $1200^\circ C$ (граф. 2, 3 и 4) можно отметить, что $900^\circ C$ не хватает для получения однофазного состава.

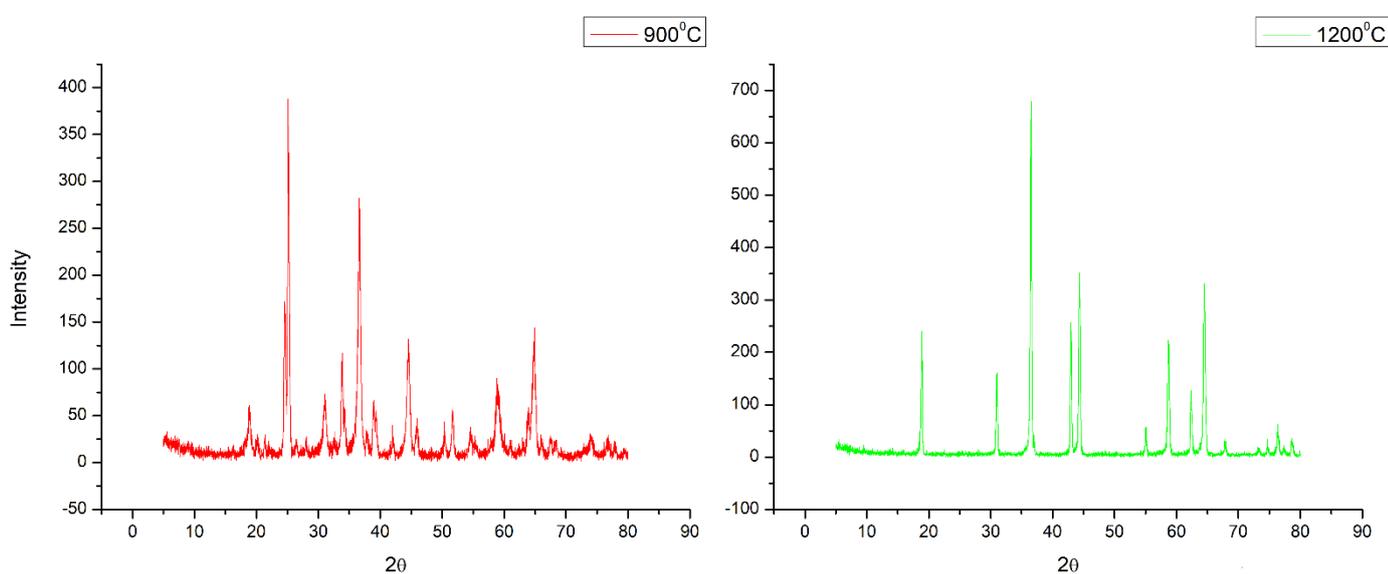


График 2. $Mg_{0,8}Mn_{0,2}Al_2O_4$

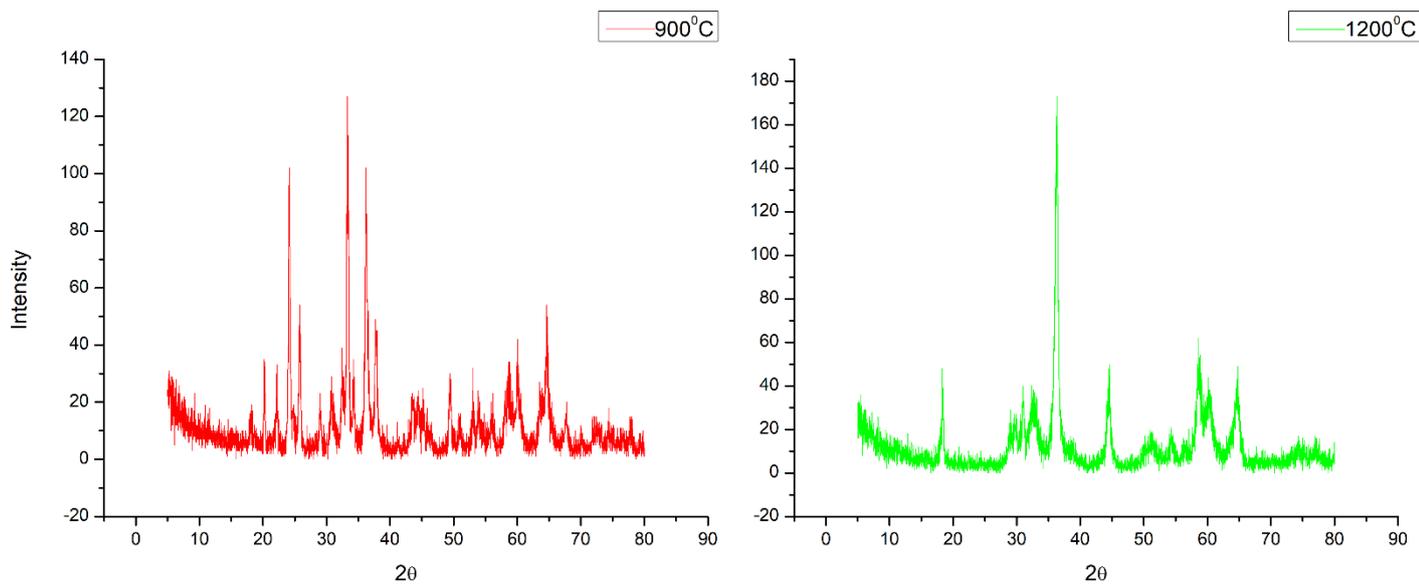


График 3. $Mg_{0.65}Mn_{0.35}Al_2O_4$

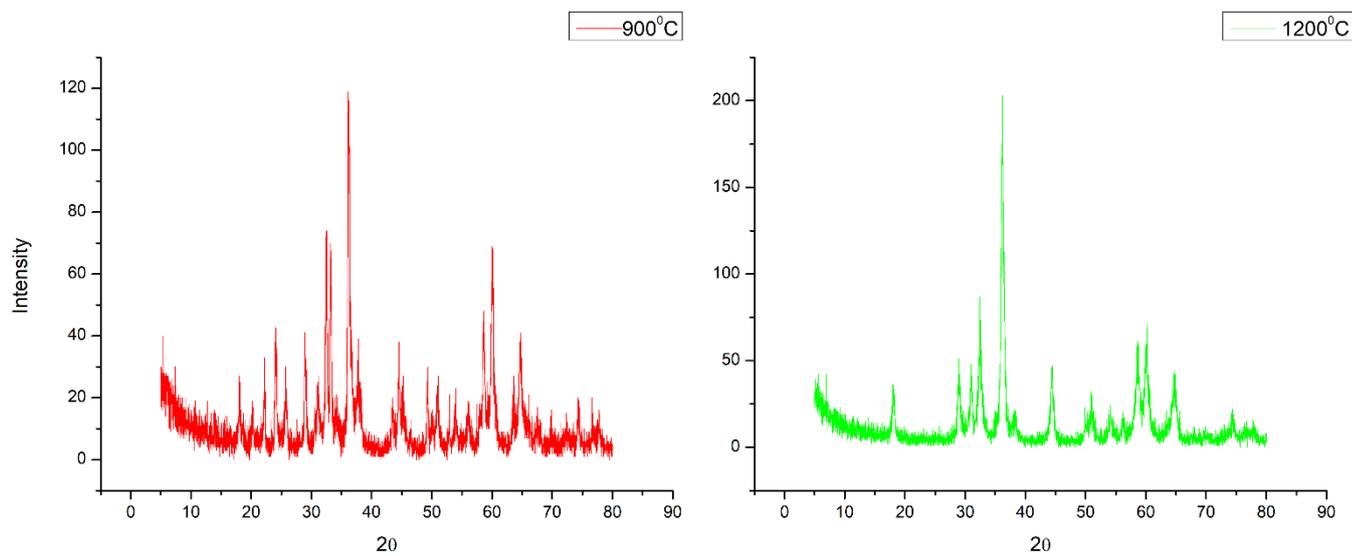


График 4. $Mg_{0.6}Mn_{0.4}Al_2O_4$

1) $x = 0,05$

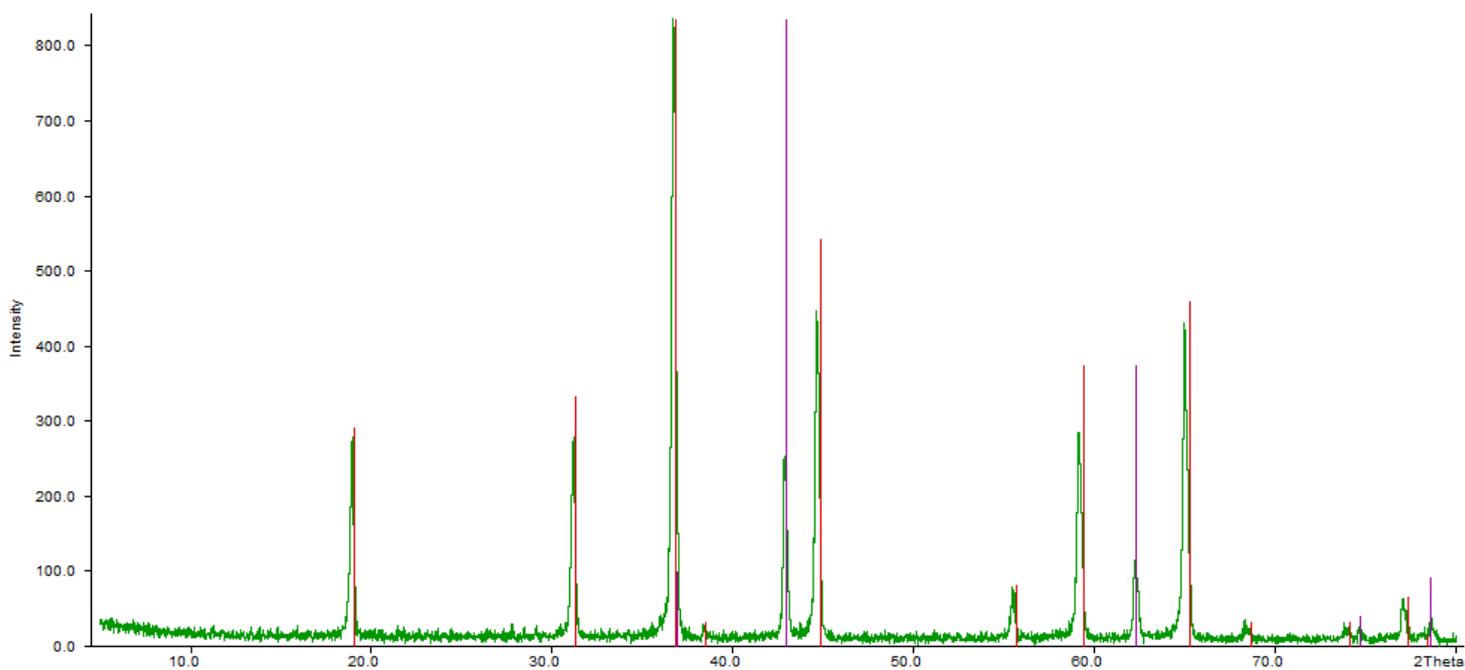


График 5

Пики данного образца (граф. 5) совпадают с пиками шпинели (-) с незначительным смещением влево. Смещение происходит из-за того, что радиус Mn^{2+} больше радиуса Mg^{2+} , следовательно, параметр решетки должен увеличиться. Также в шпинели присутствуют примеси $MgO(-)$.

2) $x = 0,2$

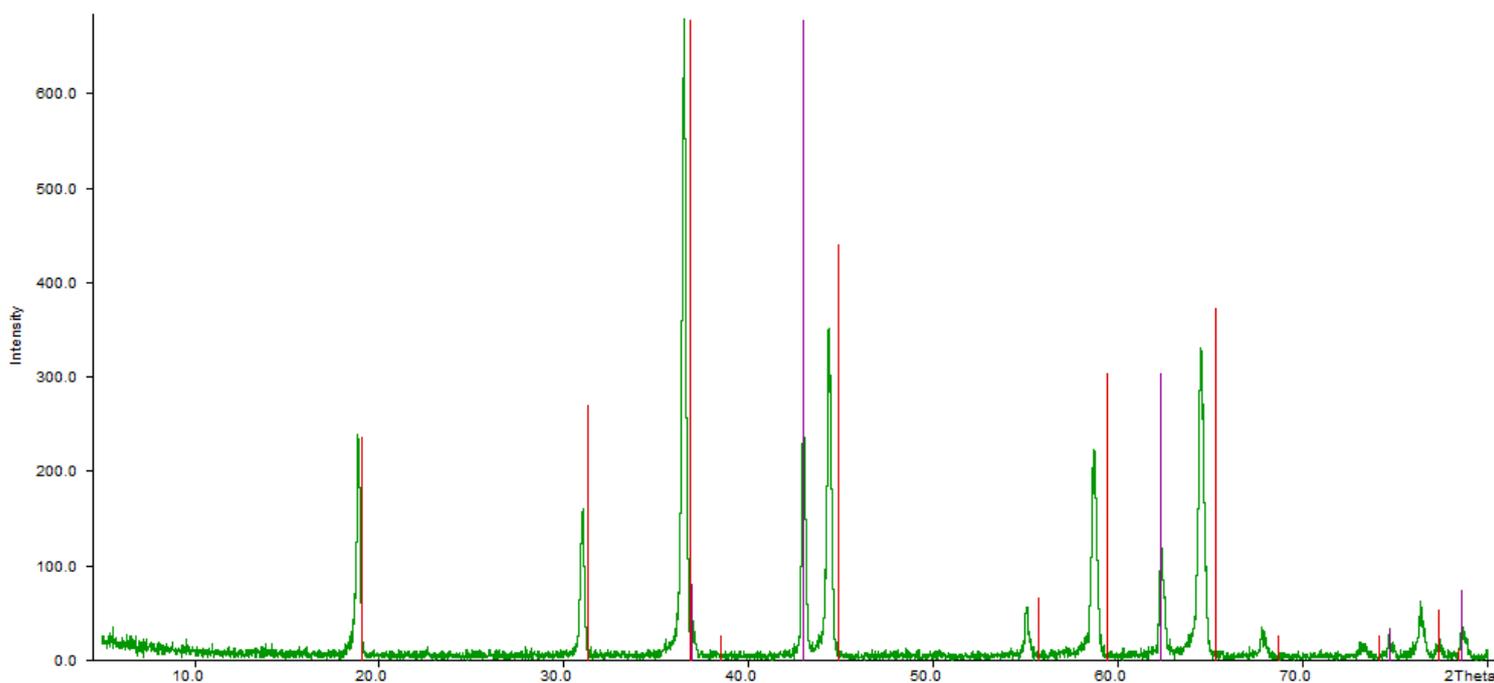


График 6

На данной рентгенограмме (граф. 6) смещение видно сильнее. В образце присутствует фаза MgO.

3) $x = 0,35$

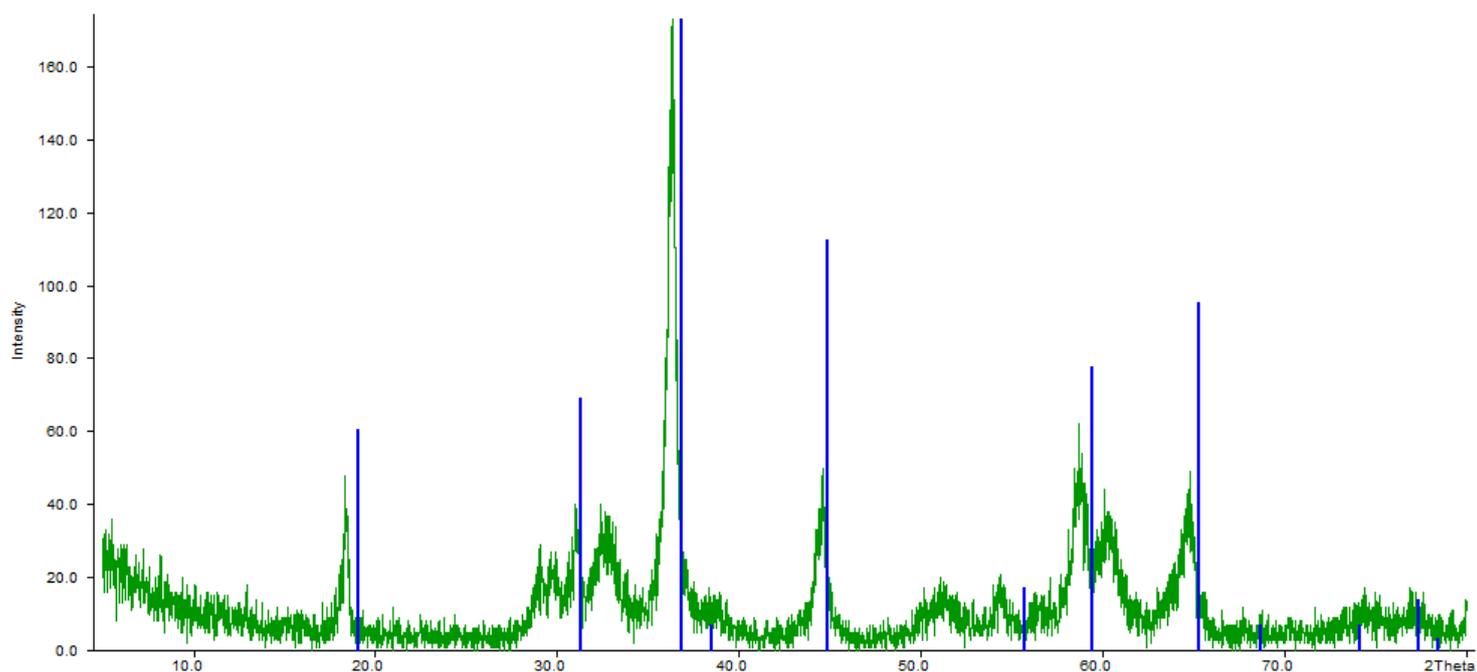


График 7

По рентгенограмме (граф. 7) видно, что третий образец содержит больше примесей, чем первые два. Это может быть связано с тем, что достигнута граница растворимости Mn^{2+} в $MgAl_2O_4$.

4) $x = 0,4$

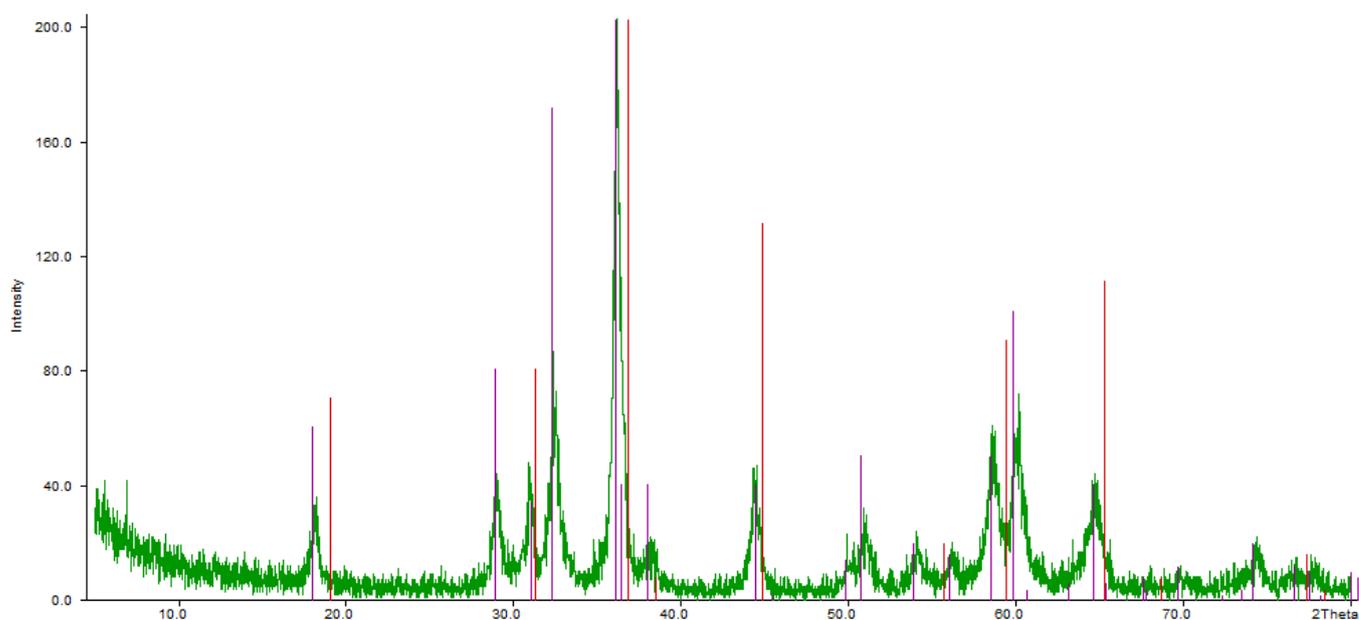


График 8

На графике 8 помимо смещения пиков относительно незамещенной шпинели наблюдается примесь гаусманита (Mn_3O_4).

На данном этапе уже можно выдвинуть предположение, что при дальнейшем повышении концентрации марганца замещение происходить не будет, а «лишний» марганец просто будет выделяться в виде оксидных соединений.

Исследование выполнения закона Vegarda:

После расчетов параметров решетки в программе WinXPow, мы нарисовали зависимость a – параметра решетки, от x . При построении графика у нас не вышло учесть примеси.

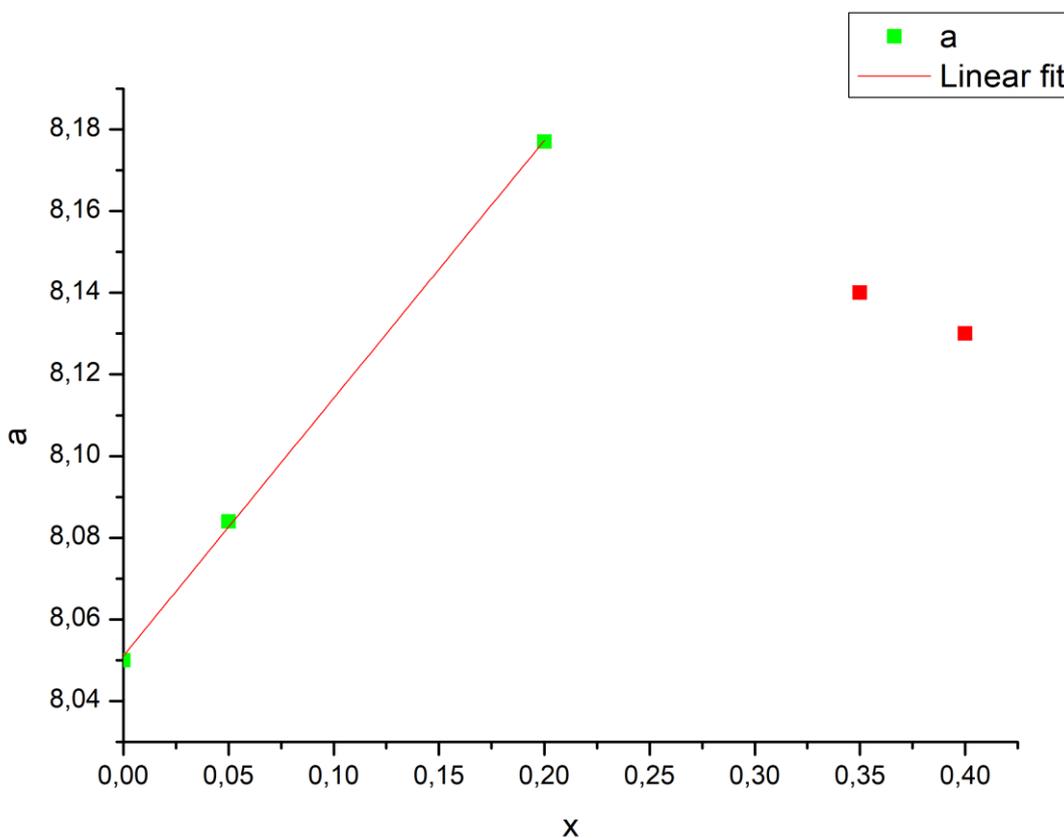


График 9

По расположению точек на графике 9 можно сделать предположение, что закон Vegarda выполняется при $x \leq 0,2$.

3. РФА для шпинелей $Mg_xMn_{1-x}Al_2O_4$

В ходе работы было получено 5 образцов: 2 при 1200°C и 3 при 900°C.

Заметим, что, как и в предыдущем случае, обжигание при 900°C не дает желаемого результата. (см. граф. 10 и 11)

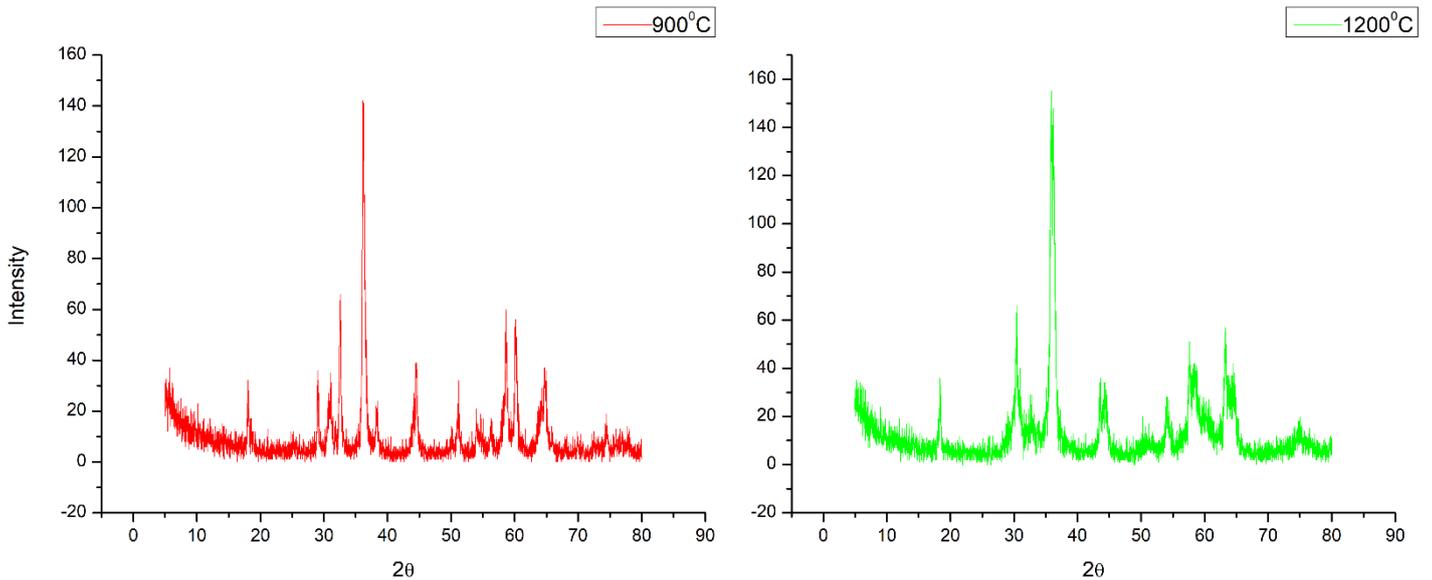


График 10. $Mg_{0.1}Mn_{0.9}Al_2O_4$

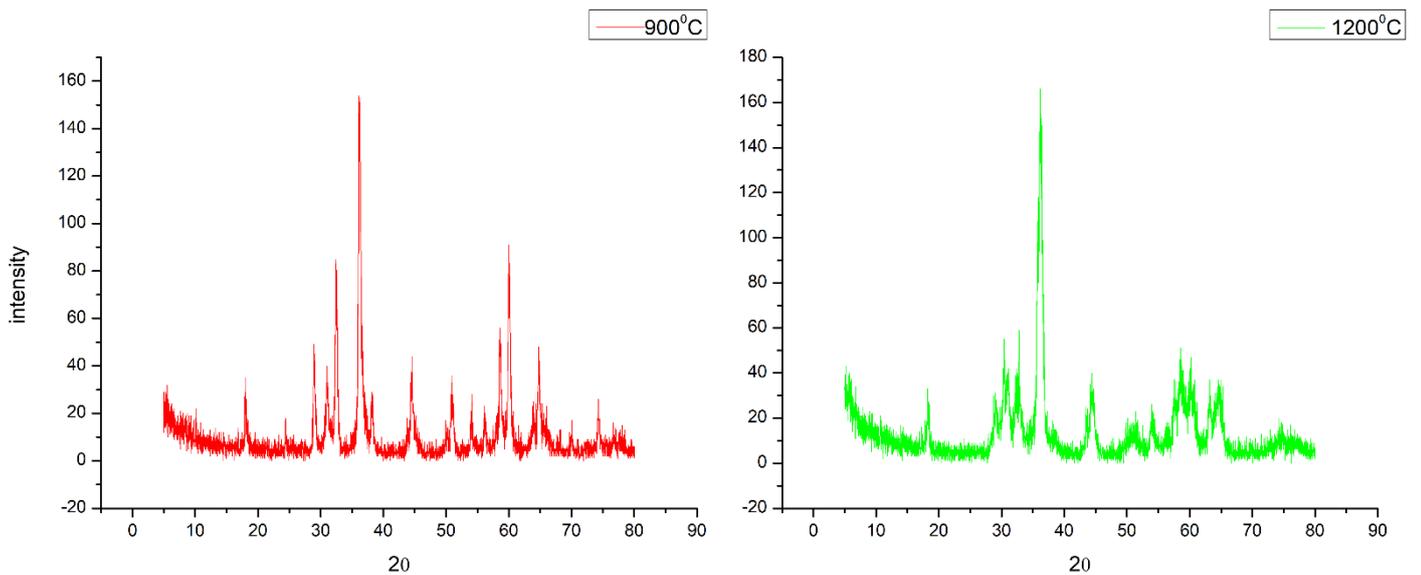


График 11. $Mg_{0.2}Mn_{0.8}Al_2O_4$

1) $x = 0$ (здесь x это количество магния, а $1-x$ – марганца)

Проанализировав график 12 мы выяснили, что в данном образце основной фазой является Mn_2O_3 (-), галаксит (-) в данном случае является только примесью.

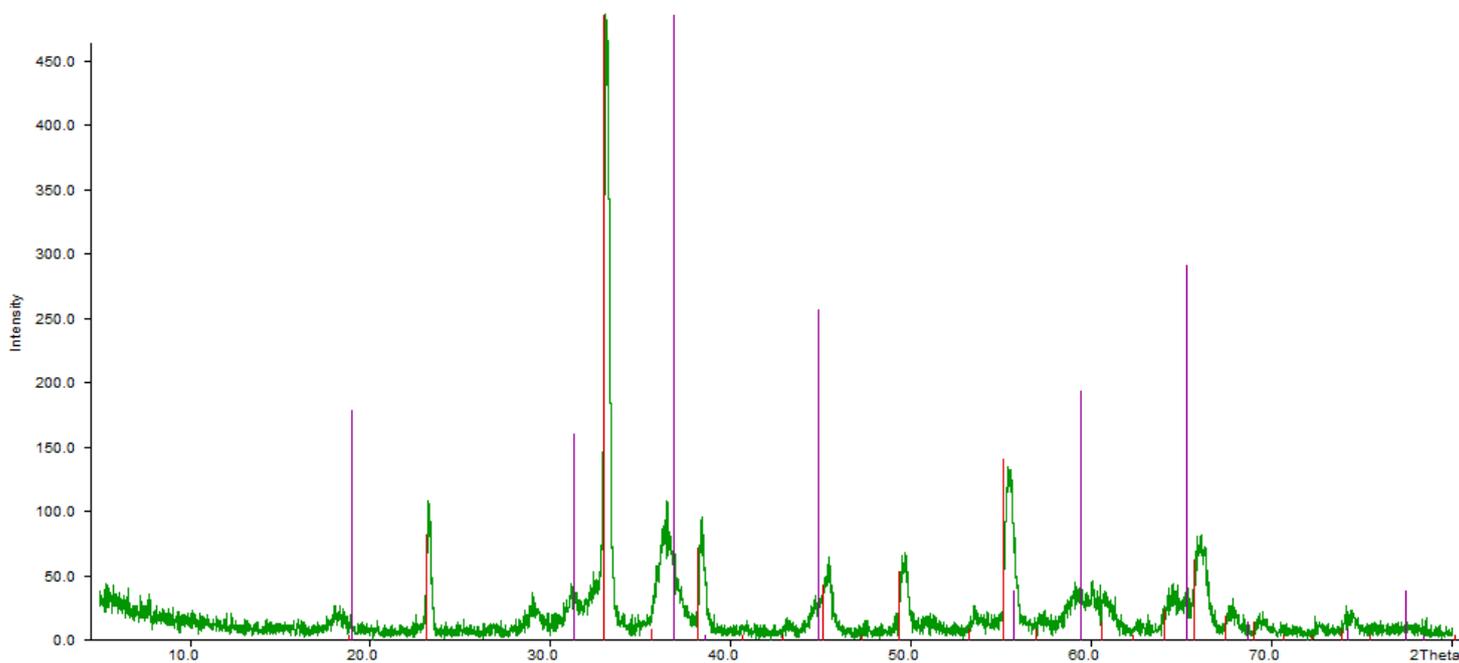


График 12

2) $x = 0,1$

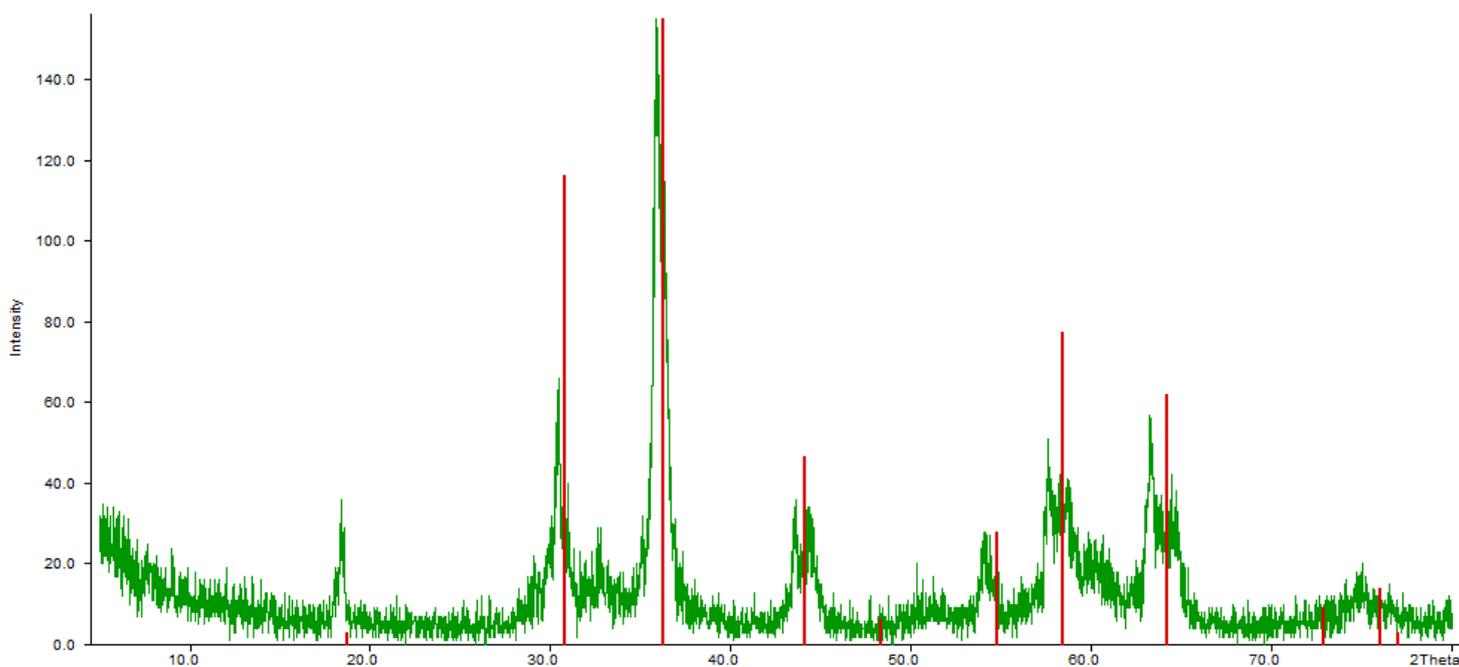


График 13

Однофазный состав, однако наблюдается большой уровень шума. (граф. 13)

3) $x = 0,2$

30

Присутствуют примеси гаусманита.

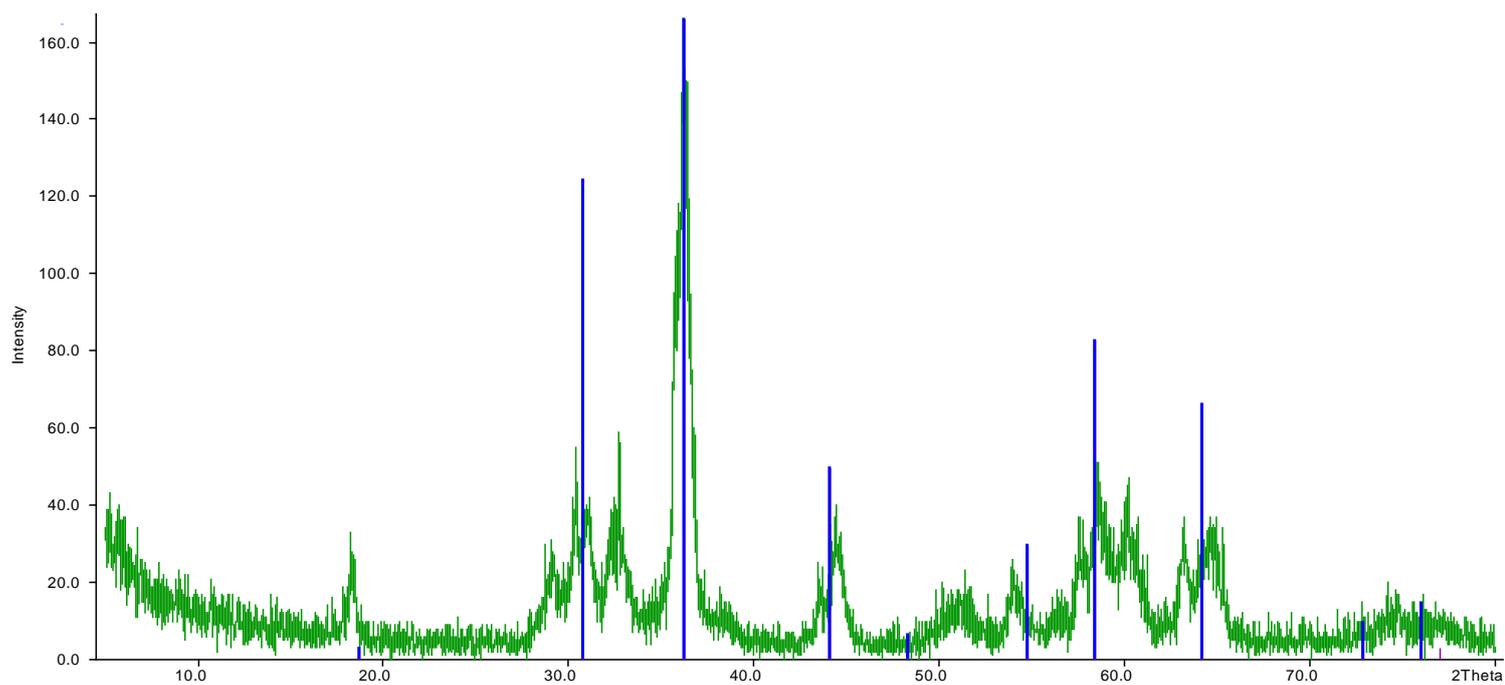


График 14

Границу растворимости Mg^{2+} в $MnAl_2O_4$ установить не удалось из-за недостаточного количества информации.

Закон Вегарда:

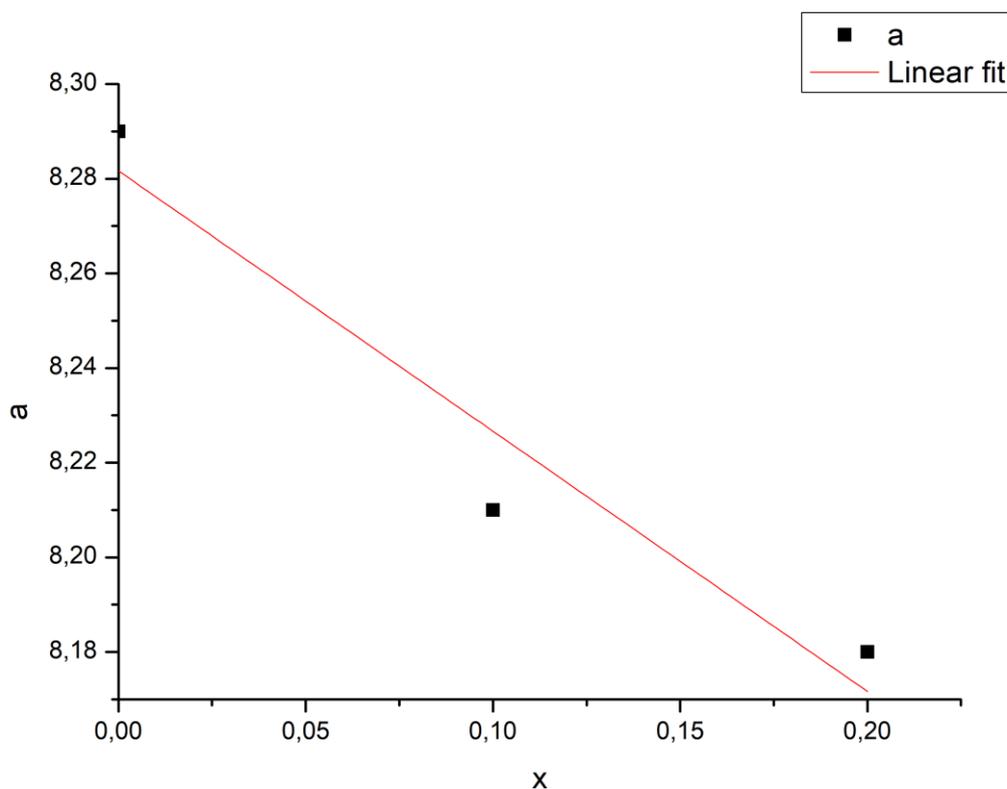


График 15

По графику 15 видно, что закон Вегарда выполняется с некоторой точностью. Угол наклона отрицательный, так как при допировании галаксита магнием параметр решетки должен уменьшаться. Это следует из того, что радиус



3. РФА для шпинелей $\text{MgMn}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_4$

Мы синтезировали 6 образцов: 3 при 1200°C и 3 при 900°C.

Для начала опять сравним качество образцов 900°C и 1200°C. (граф. 16, 17 и 18)

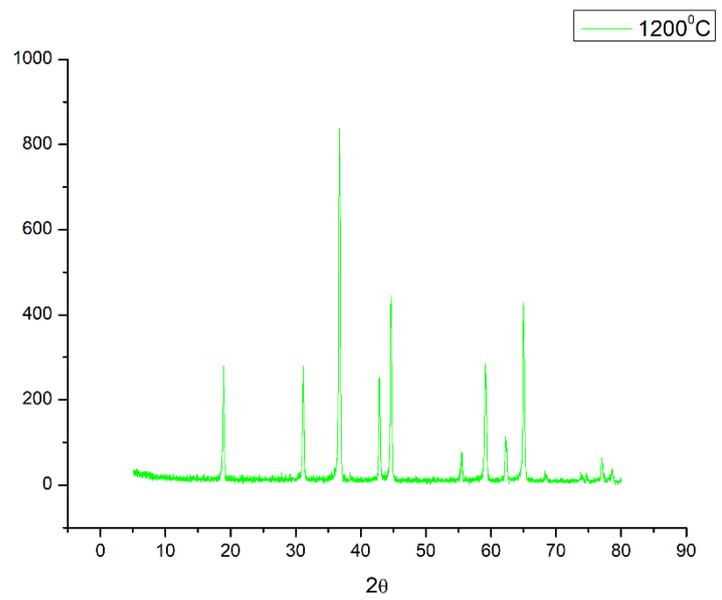
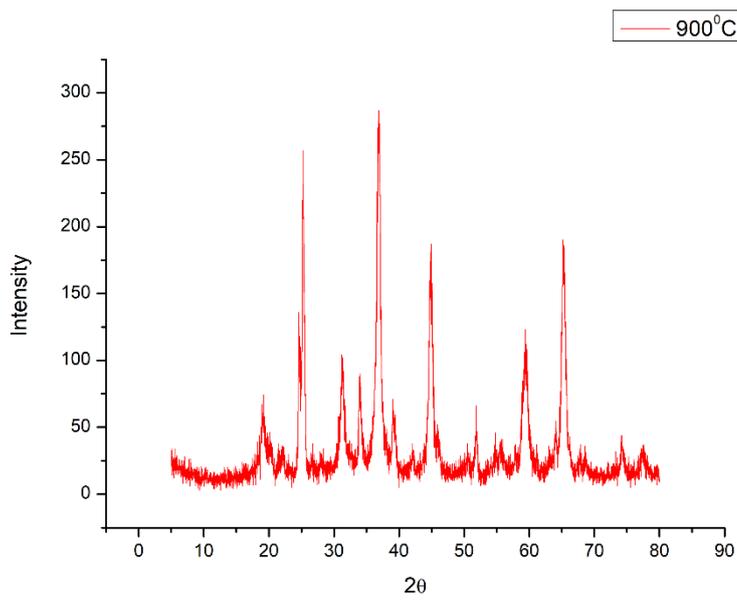


График 16. $MgMn_{0.3}Al_{1.7}O_4$

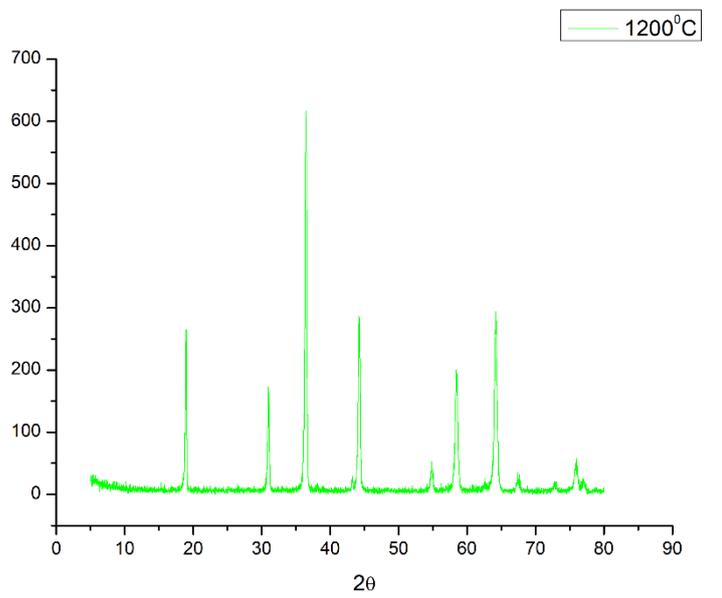
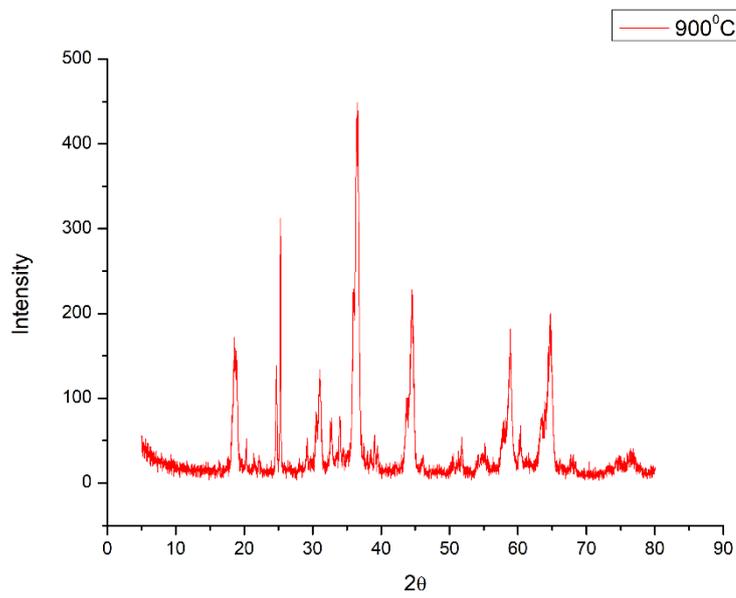


График 17. $MgMn_{1.4}Al_{0.6}O_4$

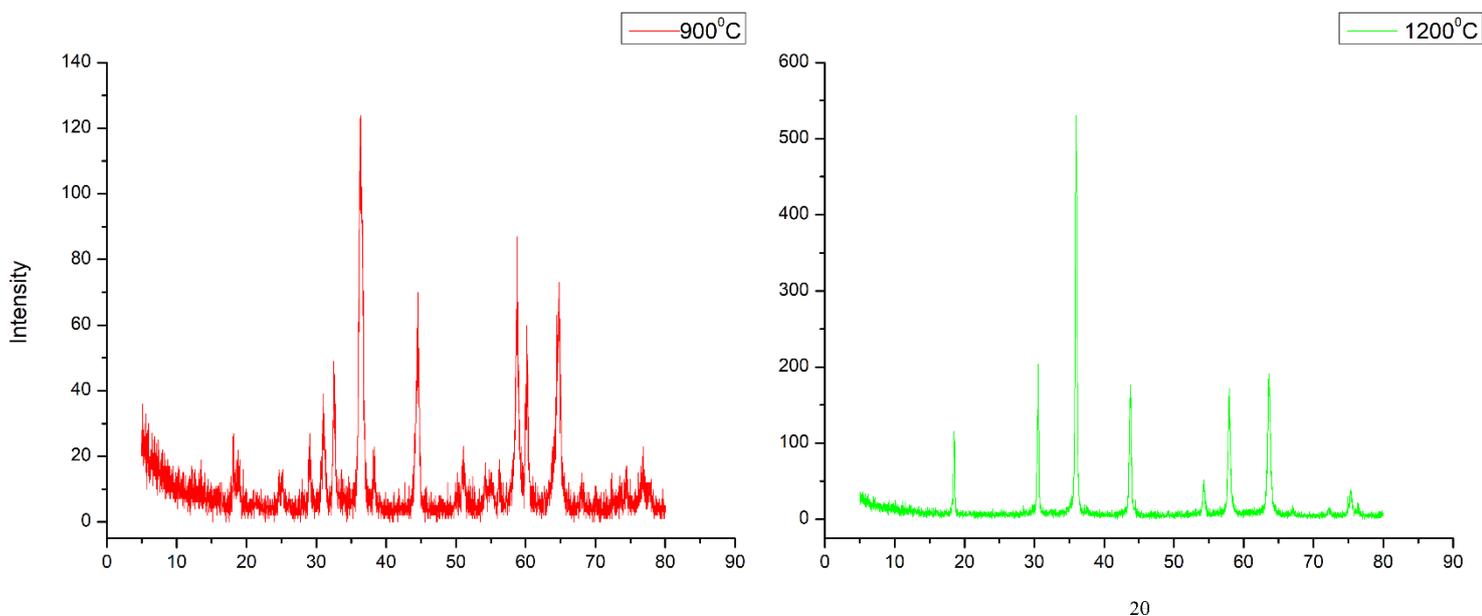


График 18. $MgMn_{1.75}Al_{0.5}O_4$

Как и ожидалось увидеть, $900^{\circ}C$ недостаточно для создания одной фазы.

1) $x = 0,15$

На рентгенограмме данного образца можно наблюдать примеси оксида магния (-) (граф. 19)

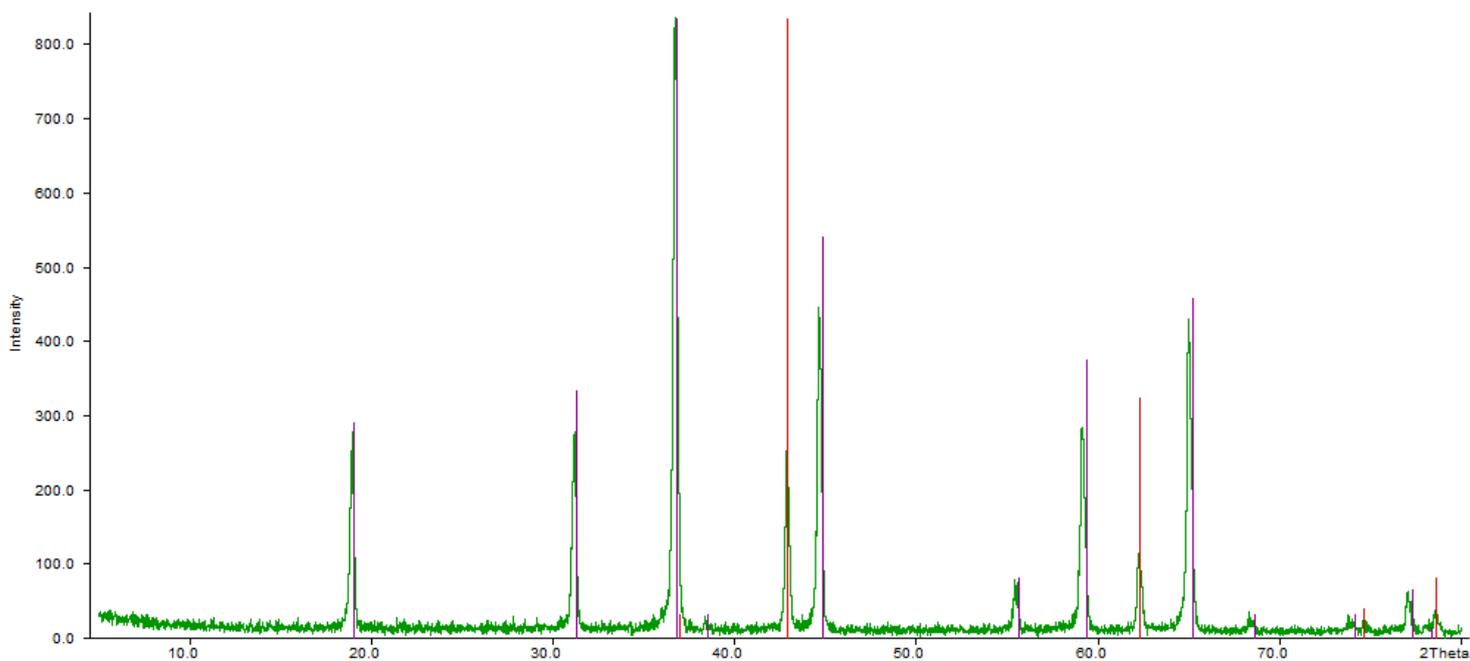


График 19

2) $x = 0,7$

Здесь (граф. 20 и 21) хорошо просматривается замещение Al^{3+} на Mn^{3+} , сопровождаемое сдвигом пиков влево.

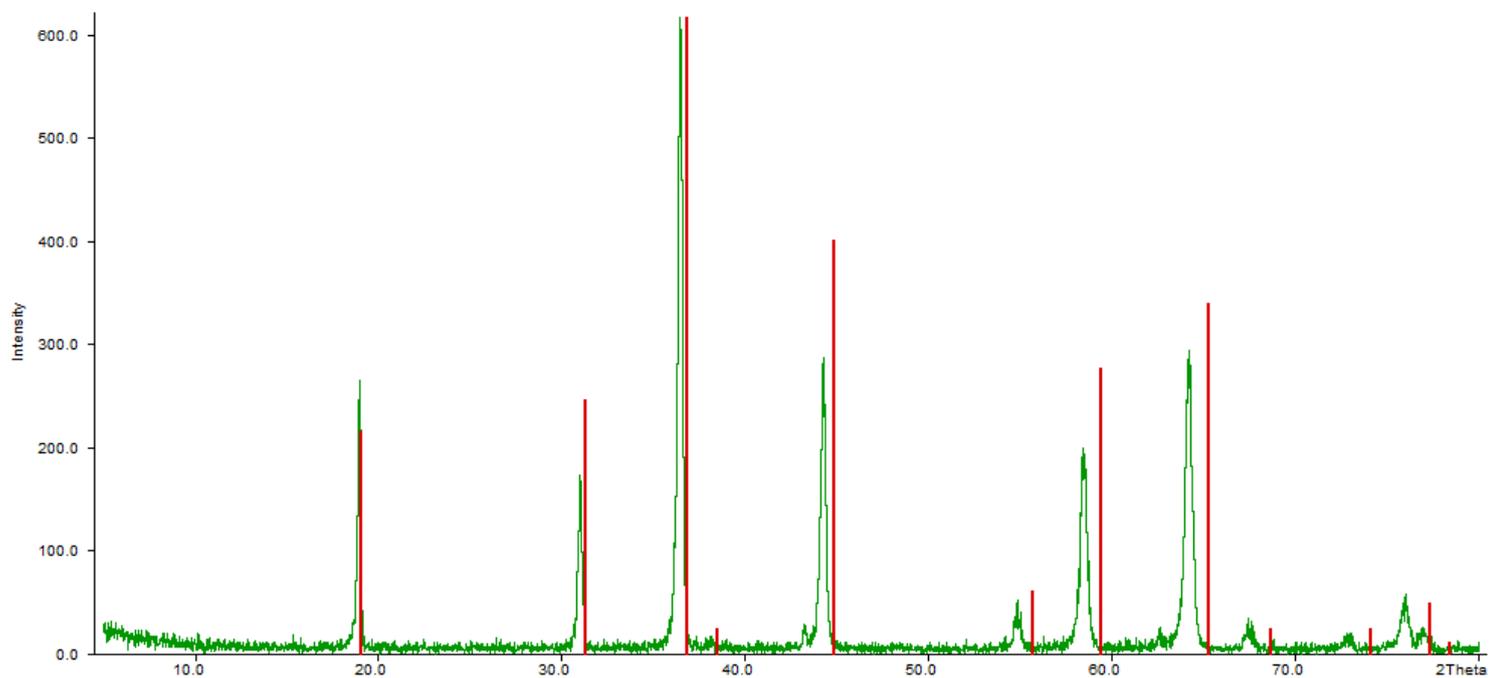


График 20

3) $x = 0,875$

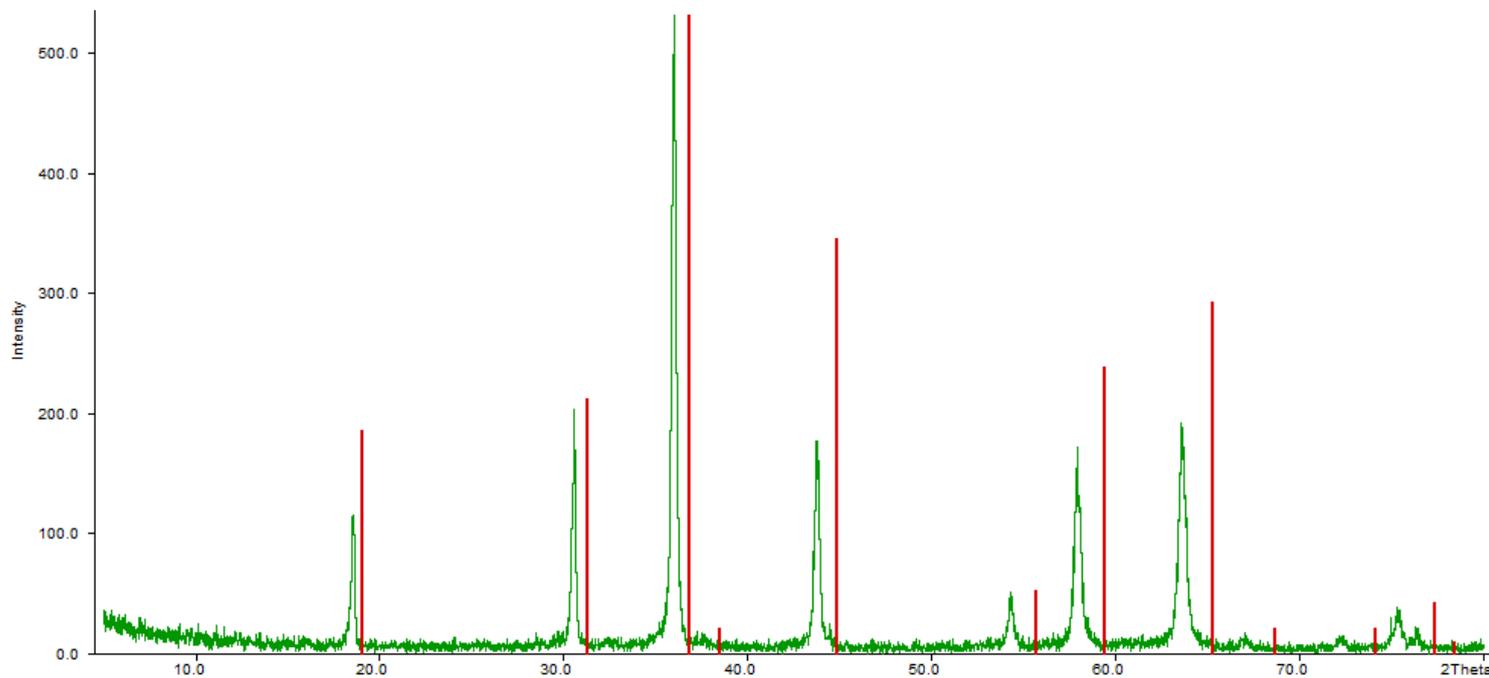


График 21

Закон Вегарда:

На графике 22 мы видим явное соблюдение закона Вегарда – параметр линейно зависит от степени замещения.

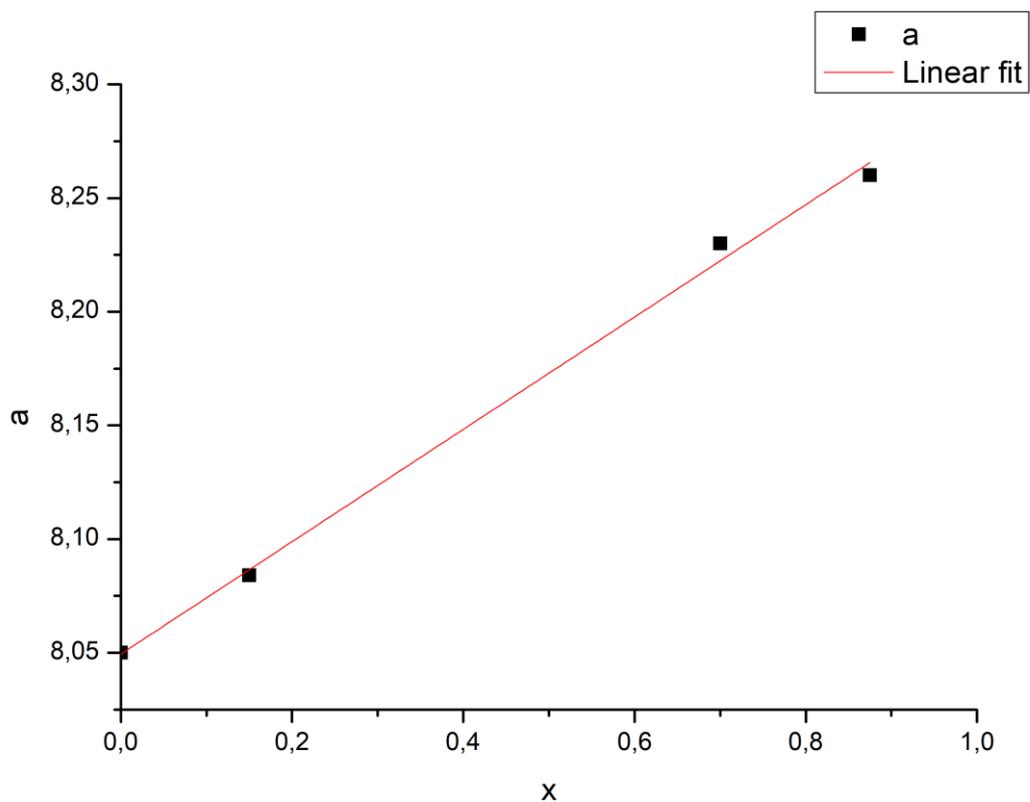


График 22

Дополнительное исследование

После проведения всех экспериментов осталось большое количество образцов.

Было принято решение получить краски используя замещенную шпинель, как пигмент.

Основная сложность заключалась в том, чтобы подобрать жидкость способную связать между собой частички, синтезированного нами, порошка. Для начала мы решили использовать клей ПВА, однако краска получилась слишком прозрачной и очень долго сохла.



Рисунок 11



Рисунок 12

Второй наш опыт был более удачен. В качестве связующего звена мы выбрали прозрачный лак для деревянных поверхностей. Также для увеличения густоты мы добавили в краску немного талька. Смешивать порошок и лак надо примерно в отношении 1 к 3 по объему. В результате оказалось, что полученной краской можно покрывать металлические поверхности. При этом, обычная вода такую краску не смывает.



Рисунок 13

Выводы

В результате выполнения данной работы были проведены следующие исследования и получены следующие результаты:

- 1) Синтезированы шпинели состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$ двумя разными методами:
- 2) Составлены и проанализированы рентгенограммы одних и тех же вещества, полученного разными методами при 900°C . В образцах, полученном методом соосаждения, наблюдается меньше примесей и лучшая гомогенизация.
- 3) На основе синтезированных шпинелей получены краски, которые обладают водостойкостью и пригодны для покрытия металлических поверхностей.

Кроме того, авторы приобрели навык работы в химической лаборатории, а также освоили компьютерные программы обработки данных WinXrow, Jana2006, Origin и Match.



Список используемой литературы

- [1] I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B.P. Saha, R. Johnson, Y.R. Mahajan, *Ceram. Int.* 21 (2001) 773.
- [2] J. Mori, W. Watanabe, M. Yoshimura, Y. Oguchi, T. Kawakami, *Bull. Am. Ceram. Soc.* 69 (7) (1990) 1172.
- [3] I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B.P. Saha, R. Johnson, R. Rajeshwari, M.V. Sengupta, R. Ramana, Y.R. Mahajan, *Ceram. Int.* 28 (2002) 245.
- [4] C. Baudin, R. Martinez, P. Pena, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (7) (1995) 1857.
- [5] Y.C. Kang, J.S. Chio, S.B. Park, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 61.
- [6] Sakuma, S. Minowa, T. Katsumata, S. Komuro, and H. Aizawa, “Compositional variation of photoluminescence from Mn doped $MgAl_2O_4$ spinel,” *Opt. Mater.* 37, 302–305 (2014).
- [7] T. Katsumata, H. Mitomi, H. Nagayama, Y. Orihara, M. Aoki, A. Yoshida, K. Shiratake, S. Minowa, T. Sakuma, H. Aizawa, and S. Komuro, “Compositional variations in optical characteristics of Mn doped spinel crystals,” *J. Cryst. Growth* 468, 387–390 (2017).
- [8] A. Tomita, T. Sato, K. Tanaka, Y. Kawabe, M. Shirai, K. Tanaka, and E. Hanamura, “Luminescence channels of manganese-doped spinel,” *J. Lumin.* 109, 19–24 (2004).
- [9] T. Katsumata, S. Minowa, T. Sakuma, A. Yoshida, S. Komuro, and H. Aizawa, “X-ray excited optical luminescence from Mn doped spinel crystals,” *ECS Solid State Lett.* 3, R23–R25 (2014)
- [10] V. T. Gritsyna, Yu. G. Kazarinov, V. A. Kobayakov, and I. E. Reimanis, “Radiation-induced luminescence in magnesium aluminate spinel crystals and ceramics,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 250, 342–348 (2006).
- [11] А. Вест «Химия твёрдого тела», часть 1, глава 2, стр. 14. (1998)
- [12] «Минералы. Справочник. Том 2. Выпуск 3. Сложные окислы, титанаты, ниобаты, танталаты, антимонаты, гидроокислы», изд. Наука, Москва, 1967 г., 676 стр., УДК: 549.031
- [13] Бетехтин А.Г. Минералогия — М.: Государственное издательство геологической литературы, 1950. — 956 с.
- [14] Заборовская А.В. Получение неорганических пигментов на основе шпинелей общего вида $MgXЭ1-XAl_2O_4$ и $ZnXЭ1-XAl_2O_4$ ($Э=Ni, Co$) // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2016. № 12(30).
- [15] Керамические пигменты / И.В Пищ, Г.Н Масленникова. — Минск: Высшая школа, 1987. — 132 с.

[16] Туманов С.Г. — Синтез керамических красок / Физико-химические основы керамики. — М.: Промстойиздат, 1956.— 237 с.

[17] <https://kreidezeit.ru/coler/pigmenty>

[18] Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
Химический факультет Богдан Т.В. «ОСНОВЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ
ДИФРАКТОМЕТРИИ» Учебно-методическое пособие к общему курсу
«Кристаллохимия», Москва 2012

[19] <https://ru.wikipedia.org/wiki/Галаксит>

Благодарности

Мы хотим искренне поблагодарить Зыкина Михаила Александровича, Ларионова Дмитрия Сергеевича, Володину Марию Олеговну, Григорьеву Анастасию Вадимовну, Кнотько Александра Валерьевича, тех, кто дочитал до этого места, а так же создателей программ WinXPow, Origin, Jana2006.