

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчёт по десятинедельному практикуму.

Синтез и исследование шпинелей состава  $Zn_{1-x}Fe_xAl_2O_4$  и  $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$

Выполнил студенты 1 курса:

Максимов Никита

Шатилова Александра

Научные руководители:

Зыкин М.А.

Володина М.О.

Ларионов Д.С.

Григорьева А.В.

Г. Москва

2018

## Оглавление

<b>1. Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Цель.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Задачи .....</b>	<b>3</b>
<b>2. Литературный обзор.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Шпинели .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Рентгенофазовый анализ.....</b>	<b>5</b>
<b>2.3 Закон Вегарда.....</b>	<b>6</b>
<b>3. Экспериментальная часть.....</b>	<b>7</b>
<b>3.1 Построение экспериментов .....</b>	<b>7</b>
<b>3.2 Расчёт масс навесок реагентов.....</b>	<b>7</b>
<b>3.2.1 Спекание двойных солей на воздухе .....</b>	<b>8</b>
<b>3.2.2 Спекание двойных сульфатов в инертной атмосфере .....</b>	<b>8</b>
<b>3.2 Химическое соосаждение .....</b>	<b>9</b>
<b>4. Обсуждение результатов.....</b>	<b>10</b>
<b>4.1 Незамещенная шпинель .....</b>	<b>10</b>
<b>4.2 Замещенные шпинели.....</b>	<b>11</b>
<b>4.3 Замещенные шпинели, полученные в инертной атмосфере .....</b>	<b>14</b>
<b>5. Выводы.....</b>	<b>16</b>
<b>6. Благодарности.....</b>	<b>17</b>
<b>7. Список литературы .....</b>	<b>18</b>

# 1. Введение

## 1.1 Цель

Получение шпинели состава  $Zn_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ .

## 1.2 Задачи

1. Оптимизация метода синтеза выбранной шпинели
2. Установление зависимости состава образца от условий синтеза
3. Исследование протекающих побочных процессов

## 2. Литературный обзор

### 2.1 Шпинели

#### 2.1.1 Общие данные

Среди многих химических веществ встречаются соединения со структурным типом шпинели. Большинство из них — это смешанные оксиды с общей формулой  $AB_2O_4$ , где А —  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ; В —  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $V^{3+}$ . Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широким изоморфизмом катионов А и В; в пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, между членами различных рядов ограниченная.



(Рис.1 Палитра цветов шпинели)

В основном минералы группы шпинели присутствуют как акцессорные в различных горных породах. Искусственные шпинели применяются в производстве огнеупорных материалов, керамики, термоустойчивых красках, некоторые литиевые шпинели используются в создании литий-ионных материалов.

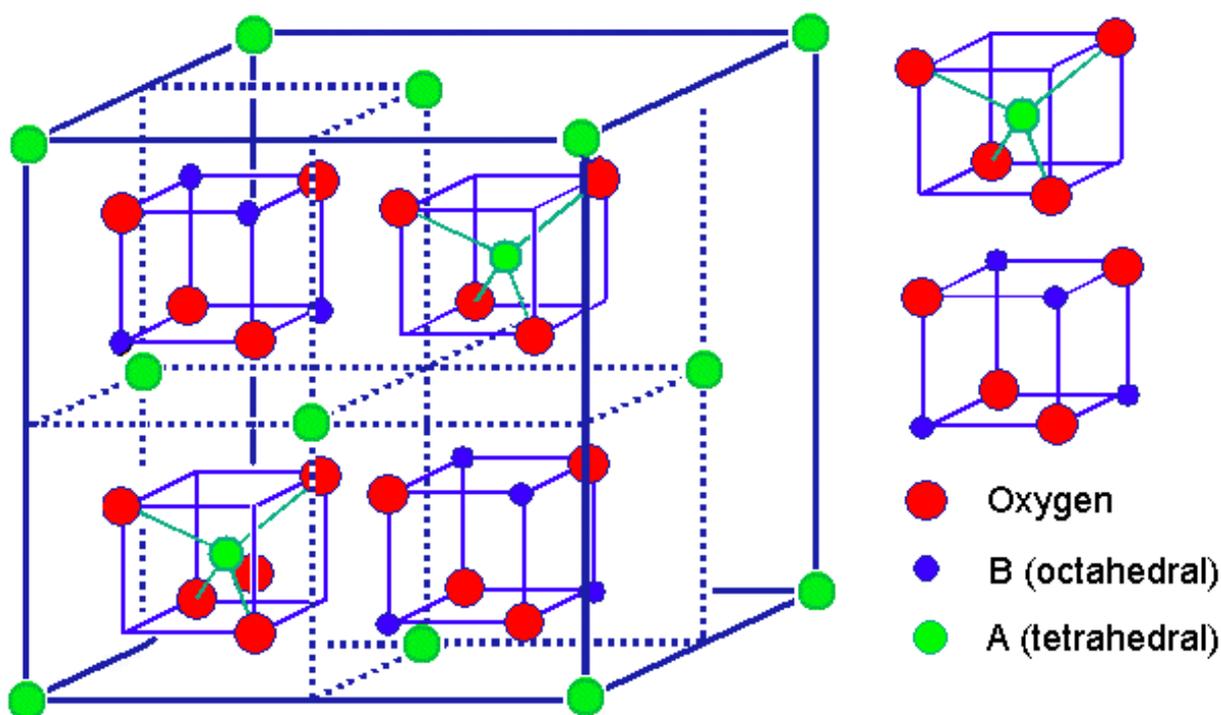
#### 2.1.2 Строение шпинелей

Рассмотрим минерал благородная шпинель ( $MgAl_2O_4$ ) (структуры других шпинелей эквиваленты ей). Кристаллические структуры шпинелей схожи с одноименным минералом. Строение шпинели — это плотнейшая упаковка анионов кислорода  $O^{2-}$ , в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которого размещены катионы  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$ . Элементарная ячейка содержит 8 формульных единиц ( $Mg_8Al_{16}O_{32}$ ). Это пример нормальной шпинели (ионы А находятся в тетраэдрических позициях, ионы В в октаэдрических). Но также есть и обращённая шпинель, в которой половина ионов В находится в тетраэдрических позициях, а оставшиеся ионы В и ионы А — в октаэдрических. (н-р  $MgFe_2O_4$ ;  $Mg_2TiO_4$ ). Существуют ещё и смешанные. Чтобы различить тип шпинели формулы записывают так:

- Нормальная:  $[A]_{тетр}[B_2]_{окт}O_4$ ; Доля обращённости=0
- Обращённая:  $[B]_{тетр}[AB]_{окт}O_4$ ; Доля обращённости=1

- Смешанная:  $[B_{0,67}A_{0,33}]_{\text{тетр}}[A_{0,67}B_{1,33}]_{\text{окт}}O_4$ ; Доля обращённости=0,67

Тип шпинели определяется размерами ионов А и В, степенью ковалентности связи, энергией стабилизации кристаллического поля.



(Рис.2 Строение шпинели  $AB_2O_4$ )

## 2.2 Рентгенофазовый анализ

Основная задача РФА есть определение веществ в смеси на основе сравнения дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом, с дифракционной картиной чистых веществ-эталонов.

По закону Вульфа-Брэгга

$$2d * \sin\theta = n\lambda \quad (1),$$

где  $d$  — межплоскостное расстояние,  $\theta$  — угол дифракции,  $n$  — порядок дифракционного максимума,  $\lambda$  — длина волны излучения.

С помощью межплоскостного расстояния можно определить структуру вещества. Например, для кристалла кубической сингонии межплоскостные расстояния для плоскости, заданной индексами Миллера  $h,k,l$ , межплоскостное расстояние  $d$  связано с параметром решётки  $a$  по формуле

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2).$$

По формуле Шеррера

$$\beta = \frac{\kappa\lambda}{l\cos\theta} \quad (3),$$

где  $\beta$  — ширина рефлекса на полувысоте,  $\lambda$  — длина волны излучения,  $K$  — безразмерный коэффициент формы частиц,  $\theta$  — угол дифракции,  $l$  — средний размер кристаллов. Оно справедливо для кристаллов размерами не большей 0,1-0,2 мкм.

### **2.3 Закон Вегарда**

Эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между параметрами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных её элементов.

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1 Построение экспериментов

Для исследования процессов, протекающих в системе Zn-Fe-Al-O был проведен ряд экспериментов. В этой работе мы исследуем зависимость состава полученного продукта от таких условий синтеза как: метод гомогенизации, степень замещения, температуры обжига и присутствие окислительной атмосферы кислорода воздуха.

В качестве прекурсоров были использованы кристаллогидраты смешанных сульфатов  $A_xB_y(SO_4)_z \cdot nH_2O$ . Данные соединения обладают относительной постоянностью состава при хранении на воздухе, в отличие от индивидуальных сульфатов и нитратов. В качестве  $A^+$  был использован катион аммония  $NH_4^+$ , поэтому в качестве побочных продуктов при термическом разложении смеси прекурсоров были получены только газообразные вещества.

Все соли, использованные для проведения экспериментов, кроме  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ , были очищены методом горячего фильтрования и перекристаллизованы.

#### 3.2 Расчёт масс навесок реагентов

Перед началом экспериментов были подготовлены 6 навесок из расчета на продукт со степенью замещения 0, 0.02 (в позицию  $Zn^{2+}$ ) и 0.2 (в позицию как  $Zn^{2+}$ , так и  $Al^{3+}$ ). Образец с предполагаемой степенью замещения  $x = 0.02$ , обожженный в инертной атмосфере, был получен двумя способами: с использованием в качестве источника Fe соли Мора  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (образец 1) или смеси  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  с карбонильным железом в соотношении 1:1 (образец 2).

Количества реагентов приведены из расчета на 0,1 г продукта (таблица 1,2) (кроме образца 2, теоретическая масса которого равна 0,6 г) (таблица 2):

Продукт	Реагенты			
	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
$ZnAl_2O_4$	0,5180	0,2197	0	0
$Fe_{0,02}Zn_{0,98}Al_2O_4$	0,5185	0,2155	0,0043	0
$Fe_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$	0,5232	0,1775	0,043	0
$ZnAl_{1,8}Fe_{0,2}O_4$	0,4519	0,2129	0	0,0298

Таблица 1. Массы реагентов из расчета на 0,1 г вещества

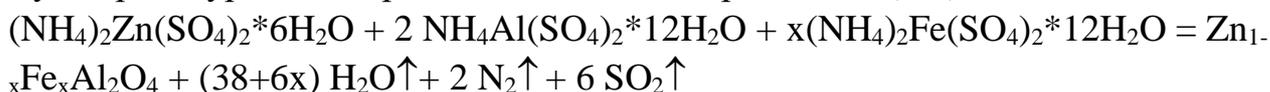
Продукт	Реагенты				
	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fe
Образец 1	0,5185	0,2155	0,0043	0	0
Образец 2	3,1113	1,2929	0	0,0122	0,0012

Таблица 2. Массы реагентов из расчета на 0,1 г вещества (образец 1) и на 0,6 г вещества (образец 2)

### 3.2.1 Спекание двойных солей на воздухе

Подготовленные навески  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  были подвергнуты механической гомогенизации путем перетирания в фарфоровой ступке. Полученные порошки были сыпаны в тигель и прокалены на газовой горелке в вытяжном шкафу. На первых этапах обжига происходило изменение цвета и образование пористой структуры. Полученные «зефирки» были снова перетерты, помещены в тигель и прокаливались на газовой горелке до прекращения выделения газов. После этого вещество было пересыпано прокаливалось на воздуходувной горелке в алундовом тигле. Остывшие образцы были отожжены в муфельной печи при 900°C и 1200°C.

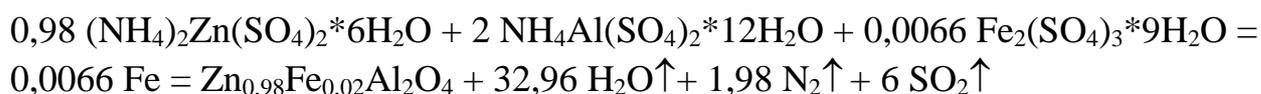
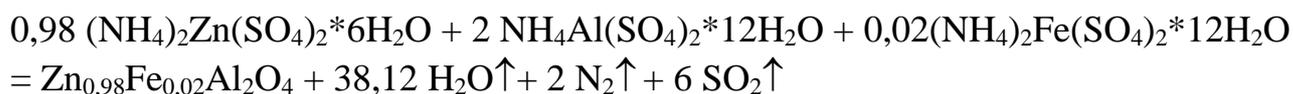
Суммарные уравнения реакций после всех процессов: (1-x)



### 3.2.2 Спекание двойных сульфатов в инертной атмосфере

Подготовленные навески  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (образец 1) или  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (образец 2) были подвергнуты механической гомогенизации путем перетирания в фарфоровой ступке с последующим многостадийным обжигом на газовой горелке по методике, описанной в п.3.2.1. Оба образца были перетерты до достижения однородности в фарфоровой ступке. К образцу 2 в процессе перетирания была добавлена заранее подготовленная навеска химически чистого карбонильного железа. Полученные порошки отжигали при 1200°C в токе  $\text{N}_2$ .

Суммарные уравнения реакций после всех процессов:



### 3.2 Химическое соосаждение

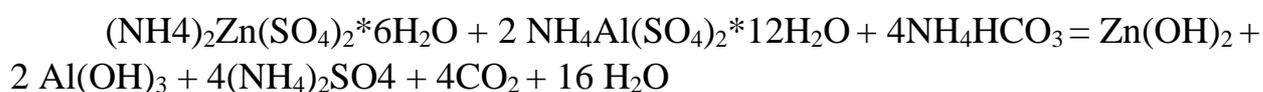
Согласно изначальным предположениям, химическом осаждении иона  $\text{Fe}^{2+}$  протекает гидролиз с образованием  $\text{FeOH}^+$  с дальнейшим окислением последнего кислородом воздуха до  $\text{FeOH}^{2+}$ . Равновесие обратного процесса – перехода  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$  в отсутствие восстановителя даже при высоких температурах при высоких температурах сильно смещено влево (что было подтверждено результатами эксперимента в среде кислорода воздуха). По этой причине методом химической гомогенизации путем соосаждения был получен только незамещенный образец  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Для получения твёрдых растворов в качестве соосаждителя был выбран  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  по следующим причинам:

1. Алюминий образует устойчивый комплекс с оксалатами, поэтому оксалатный метод не подходит.
2. Метод аммиачного соосаждения неприменим для двухзарядного катиона цинка.

Навески веществ были перетерты в ступке и растворены в горячей воде. Горячие растворы с двойных сульфатов и гидрокарбоната аккуратно слили и оставили, поддерживая температуру, близкую к  $80^\circ\text{C}$  и постоянно перемешивая. Через 10 минут нагревание прекратили, раствор охладили и оставили осаждаться. После отстаивания провели декантацию.

Уравнения реакций:



## 4. Обсуждение результатов

### 4.1 Незамещенная шпинель

Образцы незамещенной шпинели  $ZnAl_2O_4$ , полученные спеканием порошков, претерпевших механическую гомогенизацию, при температуре  $900^\circ$  и  $1200^\circ$ , представляют собой светлые порошки. При повышении температуры обжига цвет порошка меняется с белого на светло-серый. Предположительно, изменение цвета связано с увеличением содержания  $ZnO$ .



Рис. 2.  $ZnAl_2O_4$ : с применением методов химической (1) и механической гомогенизации с обжигом при  $900^\circ C$  (2) и  $1200^\circ C$  (3)

РФА установил неоднофазность образца: помимо фазы шпинели явно присутствует примесь  $ZnO$ . Примечательно, что при повышении температуры обжига интенсивность пиков примеси увеличилась. Этот факт, в совокупности с наблюдаемым увеличением параметра решетки (с  $8,069 \text{ \AA}$  до  $8,086 \text{ \AA}$ ), позволяет предположить, что с повышением температуры увеличивается степень обращения шпинели. Такая закономерность для  $ZnAl_2O_4$  была отмечена в ряде работ [6].

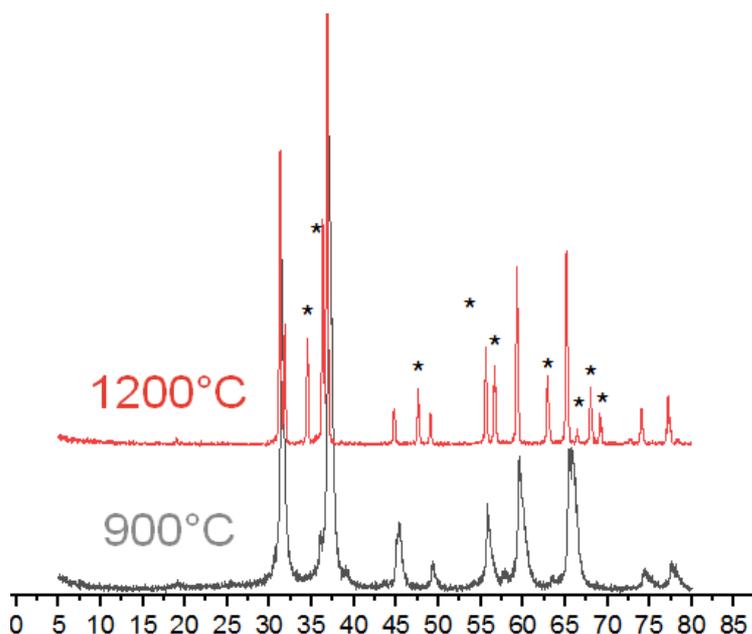


Рис. 2. Наложенные дифрактограммы «высокотемпературного» и «низкотемпературного» образцов. Знаком «\*» обозначены пики  $ZnO$

## 4.2 Замещенные шпинели.

Образцы  $\text{Fe}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$  – это явно окрашенные в оттенки коричневого порошки, причем интенсивность цвета увеличивается с ростом степени замещения: от бежевого  $\text{Fe}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{Al}_2\text{O}_4$ , до ржаво-коричневого  $\text{ZnAl}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$  (рис. 3)



Рис.3.  $\text{ZnAl}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{Al}_2\text{O}_4$ , обожженные при 900 °C (сверху) и 1200 °C (снизу)

В результате проведенного фазового анализа порошков было установлено, что образцы с предполагаемым составом  $\text{ZnAl}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{Al}_2\text{O}_4$  содержат примеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответственно. В случае  $\text{ZnAl}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$  это может являться следствием использования соли  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  неуточненного состава в качестве источника  $\text{Fe}^{3+}$ . Для  $\text{Fe}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{Al}_2\text{O}_4$  присутствие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может быть частично объяснено возникновением избытка  $\text{Al}^{3+}$  при замещении  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  при данном соотношении реагентов.

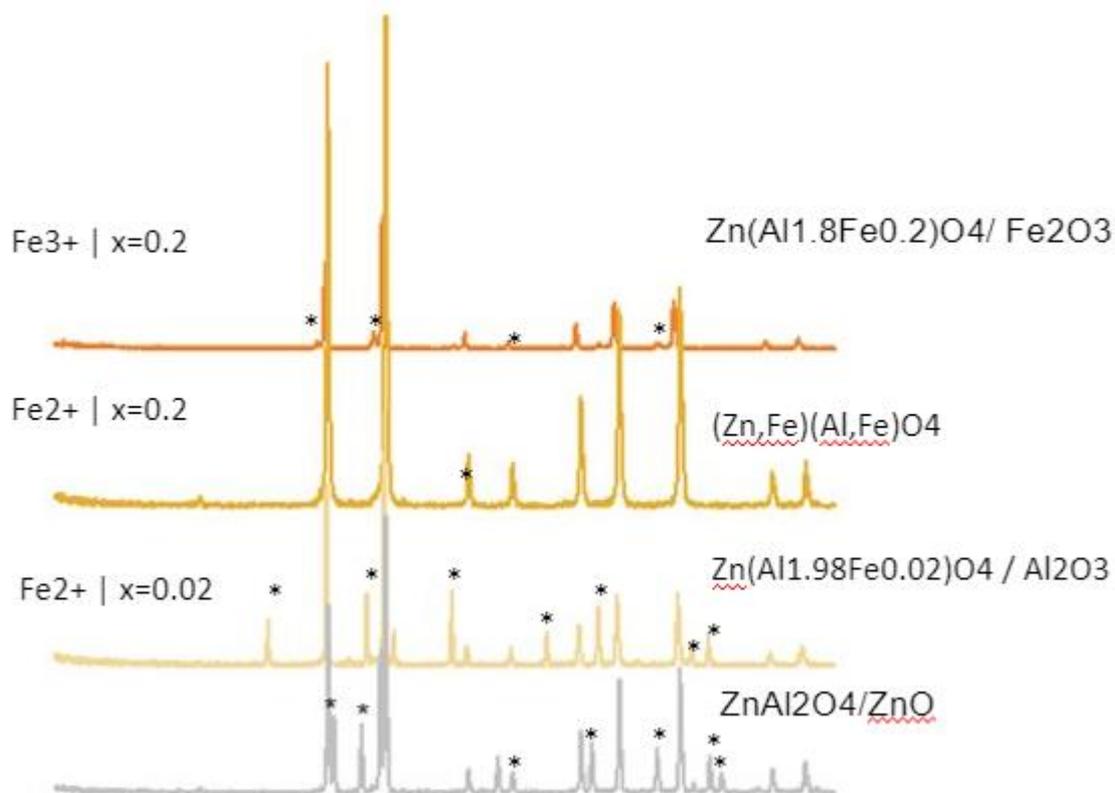


Рис. 4. Дифрактограммы образцов  $ZnAl_{1.8}Fe_{0.2}O_4$ ,  $Fe_{0.2}Zn_{0.8}Al_2O_4$  и  $Fe_{0.02}Zn_{0.98}Al_2O_4$  в сравнении с «пустой» матрицей; символом «\*» обозначены пики примесей.

Более точная оценка фазового состава образцов была получена при анализе рассчитанных параметров решетки. По справочным данным был построен график линейной (согласно закону Вегарда) зависимости параметра решетки от степени замещения для случаев  $Fe^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$  и  $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ .

При расчетах были сделаны следующие допущения:

1. Приблизительное выполнение закона Вегарда для исследуемых образцов
2. Малые степени обращения шпинели
3. Преимущественное замещение только в одну из позиций

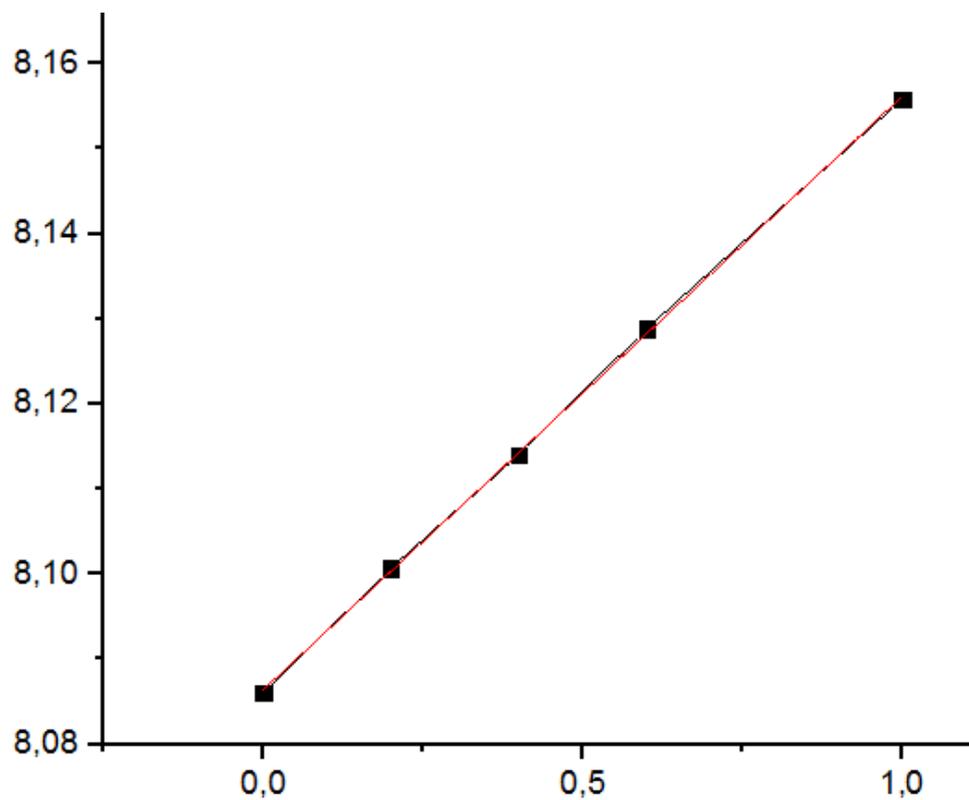


Рис. 5. Зависимость параметра решетки от степени замещения для  $Fe_xZn_{1-x}Al_2O_4$  на основании справочных данных

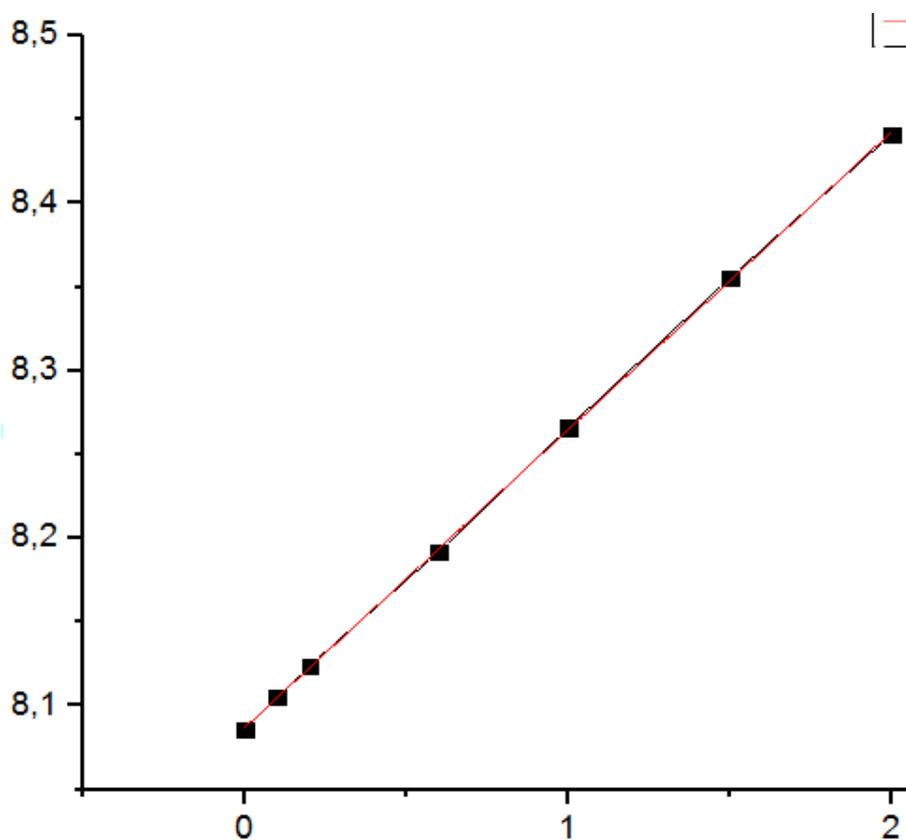


Рис. 6. Зависимость параметра решетки от степени замещения для  $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$  на основании справочных данных

Полученные результаты соответствуют внешнему виду образцов: при обжиге на воздухе степень замещения в позицию  $Al^{3+}$  близка к максимально возможной при данном соотношении реагентов, в то время как замещение в позицию  $Zn^{2+}$  не наблюдается (табл. 3).

Образец	параметр решетки $a$ , Å	Степень замещения
$ZnAl_{1,8}Fe_{0,2}O_4$ , 900 °C	8,1546	0,38
$ZnAl_{1,8}Fe_{0,2}O_4$ , 1200 °C	8,1508	0,36
$Fe_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$ , 900 °C	8,0815	0,19
$Fe_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$ , 1200 °C	8,1210	0,19
$Fe_{0,02}Zn_{0,98}Al_2O_4$ , 1200 °C	8,0903	0,018

Таблица 3. Параметры решетки и предполагаемая степень замещения для образцов  $ZnAl_{1,8}Fe_{0,2}O_4$ ,  $Fe_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$  и  $Fe_{0,02}Zn_{0,98}Al_2O_4$ , обожженных на воздухе

### 4.3 Замещенные шпинели, полученные в инертной атмосфере

Порошки  $Fe_{0,02}Zn_{0,98}Al_2O_4$ , полученные отжигом в токе  $N_2$  не имеют характерного коричневого оттенка. Цвет серого образца, как и в случае незамещенной шпинели, обусловлен присутствием примеси  $ZnO$ .



Рис. 7. Образцы состава  $Fe_{0,02}Zn_{0,98}Al_2O_4$ ; в качестве источника железа использованы  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (1) и  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O/Fe$ (карб) (2)

Действительно, согласно данным РФА, полученные образцы включают в себя две фазы: фазу шпинели и примесь оксида ( $Al_2O_3$  в образце 1 и  $ZnO$  в образце 2).

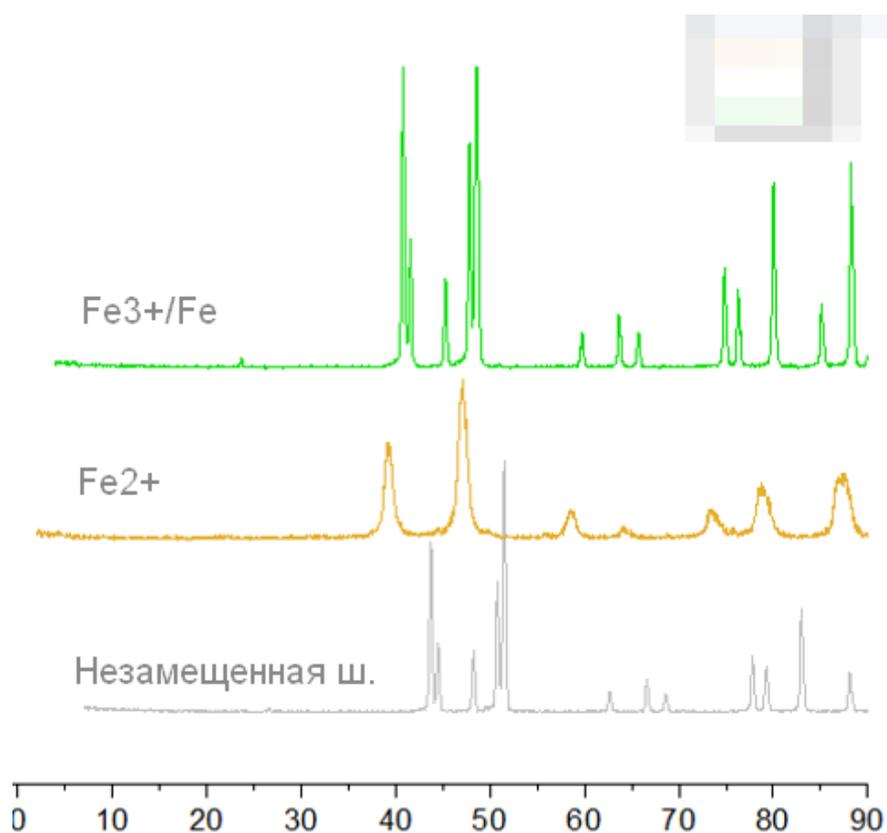


Рис. 8. Дифрактограмма полученных образцов. Для сравнения приведена дифрактограмма незамещенной шпинели.

Для полученных образцов были рассчитаны параметры решетки и предполагаемые степени замещения из соображений, более подробно описанных в п. 4.2.

Прямые зависимости параметра решетки от степени замещения имеют разный угол наклона ( $\alpha_1/\alpha_2=1,945$ ), поэтому при малых  $x$  можно определить позицию, в которую преимущественно произошло замещение, исходя из соображений здравого смысла (мы предполагаем, что ни один реагент не был взят в существенном избытке).

№	Прекурсоры	Параметр решетки, Å	Предполагаемая степень замещения
1	Fe <sup>2+</sup>	8.091	0.014
2	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>0</sup>	8.0923	0.019

Согласно полученным значениям, в обоих случаях замещение произошло преимущественно в позицию Zn<sup>2+</sup>. Таким образом, шпинель Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> была получена только спеканием в инертной атмосфере при температуре 1200°.

## 5. Выводы

1. Были получены образцы замещенной шпинели со степенью замещения  $x = 0.02$ .
2. Выработан и оптимизирован метод получения шпинели при температурах ниже  $1400^{\circ}\text{C}$ .
3. Установлена зависимость состава образцов от температуры отжига и присутствия окислительной атмосферы.
4. Исследованы процессы обращения незамещенной шпинели, а также равновесие между  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ .

## 6. Благодарности

Искренне выражаем благодарность:

- Володиной Марии Олеговне, Зыкину Михаилу Александровичу, Ларионову Дмитрию Сергеевичу, Григорьевой Анастасии Вадимовне и Беличу Николаю Андреевичу
- Береговой Галине Давыдовне
- Брылеву Олегу Александровичу и Кнотько Александру Валерьевичу
- а также сотрудникам практикума

за неоценимую помощь при работе в лаборатории, подготовке отчета и обработке данных рентгенофазового анализа.

## 7. Список литературы

1. Справочник Химика 3 том, 1965
2. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д.), 2004
3. Химия твёрдого тел, А. Вест, издательство «Мир», 1988
4. Методическая разработка к практикуму под редакцией Проф. А.В. Шевелькова
5. Отчеты по десятинедельному практикуму предыдущих лет
6. J.C.Waerenborgh, M.O.Figueiredo, J.M.P.Cabral, L.C.J.Pereira, “Temperature and Composition Dependence of the Cation Distribution in Synthetic  $ZnFe_yAl_{2-y}O_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) Spinel”