

Московский Государственный Университет
Имени М.В.Ломоносова
Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму:

Синтез и исследование шпинелей
Состава $\text{Mg}_x\text{Ni}_{(x-1)}\text{Al}_2\text{O}_4$

Работу выполнили студенты первого курса:

Митюшев Н.Д

Гафаров А.Р

Научные руководители:

Ларионов Д.С

Глазкова Я.С

Харченко А.В

Григорьева А.В

Содержание

1. Введение
2. Литературный обзор
3. Экспериментальная часть
4. Исследование полученных образцов ,анализ данных РФА
5. Обсуждение, анализ и сравнение полученных результатов
6. Благодарности
7. Список литературы

3. Экспериментальная часть

Для синтеза шпинелей были выбраны следующие методы:

1. Метод твердофазного спекания механически гомогенизированных порошков прекурсоров (3.3)
2. Химическая гомогенизация смеси исходных веществ (3.4)

В качестве прекурсоров были выбраны следующие шениты:

- $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

3.1 Синтез $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Методика синтеза:

- Расчеты необходимого количества исходных реагентов
- Прокаливание кристаллогидрата $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при температуре 200 градусов Цельсия (температура разложения данного кристаллогидрата) до получения $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ (периодически, раз в 30 минут, проводились взвешивания вещества, до тех пор, пока масса исходного кристаллогидрата переставала изменяться, что означало получение нужной нам соли $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$)
- Растворение рассчитанного количества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ в дистиллированной воде
- Нагревание полученного раствора до полного растворения веществ
- Охлаждение до комнатной температуры
- Дальнейшее охлаждение до 5 градусов Цельсия в морозильной камере в течении 30-45 минут
- Выделение магниевого шенита фильтрованием под пониженным давлением
- Высушивание полученного вещества в сушильном шкафу

Ниже приведены расчеты для получения 10г магниевого шенита:

Растворимость $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$:

$$S_{(\text{при } 20 \text{ градусах Цельсия})} = 35,1\text{г}/100\text{г } \text{H}_2\text{O}$$

$$S_{(\text{при } 80 \text{ градусах Цельсия})} = 54,8\text{г}/100\text{г } \text{H}_2\text{O}$$

Растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$$S_{(\text{при } 20 \text{ градусах Цельсия})} = 75,4\text{г}/100\text{г } \text{H}_2\text{O}$$

$$S_{(\text{при } 80 \text{ градусах Цельсия})} = 94,1\text{г}/100\text{г } \text{H}_2\text{O}$$

$$M(\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 6.83 \text{ г}$$

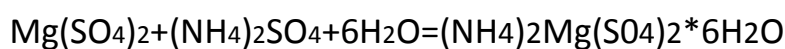
$$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 3.67 \text{ г}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 3 \text{ г (для образования нужного кристаллогидрата)}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ г (для растворения исходных реагентов при температуре 80 градусов Цельсия)}$$

Запишем уравнение реакций:

$$\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{SO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O} \text{ (температура разложения 200 градусов Цельсия)}$$



3.2 Синтез $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Методика синтеза:

- Расчеты необходимого количества исходных реагентов
- Растворение рассчитанного количества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде
- Нагревание полученного раствора до полного растворения веществ
- Охлаждение до комнатной температуры
- Дальнейшее охлаждение до 5 градусов Цельсия в морозильной камере в течении 30-45 минут
- Выделение никелевого шенита фильтрованием под пониженным давлением
- Высушивание полученного вещества в сушильном шкафу

Ниже приведены расчеты для получения 10г никелевого шенита:

Растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде:

$$S_{\text{(при 20 градусах Цельсия)}} = 7,6 \text{ г}$$

$$S_{\text{(при 80 градусах Цельсия)}} = 21,8 \text{ г}$$

Обозначим теоретическую массу шенита за x , массу воды для растворения исходных реагентов за y . Пользуясь значениями растворимости получаем систему уравнений:

$$7,6 / (100 + 7,6) = (x - 10) / (x + y - 10)$$

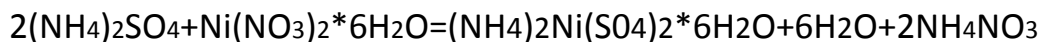
$$21,8 / (100 + 21,8) = x / (x + y)$$

Из этого следует:

$$M((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{\text{теор}} = 15,35 \text{ г}$$

$$M(\text{H}_2\text{O})_{\text{г}} = 70,42 \text{ г}$$

Реакция получения никелевого шенита:



$$V((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,0389 \text{ моль}$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 10,259 \text{ г}$$

$$M(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 11,308 \text{ г}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})_{\text{г}} - m(\text{H}_2\text{O})_{\text{по уравнению}} = 62 \text{ г}$$

3.3 Синтез шпинелей методом механической гомогенизации

Для данного метода мы использовали приготовленные нами шениты , а также взяли готовый реактив $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

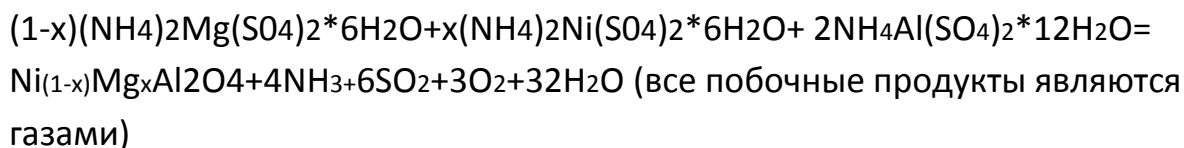
Методика синтеза:

- Проведение необходимых расчетов
- Подготовка исходных реагентов
- Перетирание прекурсоров до однородной смеси в ступке
- Прокаливание гомогенизированной смеси в алундовом тигле на газовой горелке под тягой в течение 30-45 минут
- Перетирание полученной смеси в ступке
- Повторный обжиг на горелке в течение 15-30 минут
- Спекание полученной смеси в печи при температуре 900 градусов цельсия
- Повторное перетирание полученного порошка в ступке для дальнейшего обжига
- Спекание полученного порошка при температуре 1200 градусов цельсия

Для наиболее детального сравнения наших порошков мы использовали методику ступенчатого обжига.

Расчет количества реагентов приводился из расчета получить образец шпинели, массой 1 грамм

Реакция, протекающая при прокаливании смеси прекурсоров:



Ниже указаны массы шенитов, необходимые для получения того или иного состава шпинели (в зависимости от X)

X	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
0,2	0,425 г	1,860 г	5,338 г
0,4	0,886 г	1,457 г	5,572 г
0,6	1,386 г	1,012 г	5,808 г
0,8	1,933 г	0,529 г	6,076 г

Данным методом были получены шпинели следующего состава:

- $\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$
- $\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$
- $\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$
- $\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$

3.4 Синтез шпинелей методом химической гомогенизацией

Для данного метода мы использовали приготовленные нами шениты , а также взяли готовый реактив $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Методика синтеза:

- Проведение необходимых расчетов
- Подготовка и растворение исходных реагентов
- Добавление карбоната аммония до прекращения выпадения осадка
- Фильтрование гомогенизированной смеси под пониженным давлением
- Высушивание вещества в сушильном шкафу
- Измельчение полученного вещества до порошка
- Прокаливание порошка на горелке под тягой в течение 30-45 минут
- Перетирание полученной смеси в ступке
- Повторный обжиг на горелке в течение 15-30 минут
- Спекание полученной смеси в печи при температуре 900 градусов цельсия
- Повторное перетирание полученного порошка в ступке для дальнейшего обжига

- Спекание полученного порошка при температуре 1200 градусов цельсия

Расчет количества реагентов приводился из расчета получить образец шпинели, массой 1 грамм

Реакции, протекающие в ходе синтеза:

1. $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{MgCO}_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
2. $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
3. $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$
4. $X\text{MgCO}_3 + (1-X)\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Ni}_{(1-X)}\text{Mg}_X\text{Al}_2\text{O}_4 + X\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

X	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
0,2	0,425 г	1,86 г	2,669 г	1,413
0,8	1,933 г	0,529 г	3,038 г	1,606

Данным методом были получены следующие шпинели:

- $\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$
- $\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$