



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

**Отчёт по десятинедельному практикуму
Синтез и исследование твёрдых растворов
состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ и $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$**

Выполнили студенты I курса ФНМ МГУ:

Орлов А.К.

Гончаров Т.А.

Руководители:

Ларионов Д.С.

Глазкова Я.С.

Москва, 2019

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	4
ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ	6
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	7
СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ:	7
СИНТЕЗ СИСТЕМЫ $Mg_xCo_{1-x}O$:	8
<i>Способ 1: гидрокарбонатное соосаждение</i>	8
<i>Способ 2: спекание оксалатов</i>	10
СИНТЕЗ СИСТЕМЫ $Zn_{1-x}Co_xO$:	11
<i>Способ 1: оксалатное соосаждение</i>	11
<i>Способ 2: спекание шенитов</i>	13
РЕЗУЛЬТАТЫ	15
ВЫВОДЫ	20
БЛАГОДАРНОСТИ	22
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	23

Введение

Твердыми растворами называют фазы, в которых один из компонентов сплава сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы других (или другого) компонентов располагаются в решетке первого компонента (растворителя), изменяя ее размеры (периоды). Таким образом, твердый раствор, состоящий из двух или нескольких компонентов, имеет один тип решетки и представляет собой одну фазу.

Существуют твердые растворы внедрения и твердые растворы замещения. При образовании твердых растворов внедрения атомы растворенного компонента В размещаются между атомами растворителя А в его кристаллической решетке. При образовании твердых растворов замещения атомы растворенного компонента В замещают часть атомов растворителя (компонент А) в его кристаллической решетке.

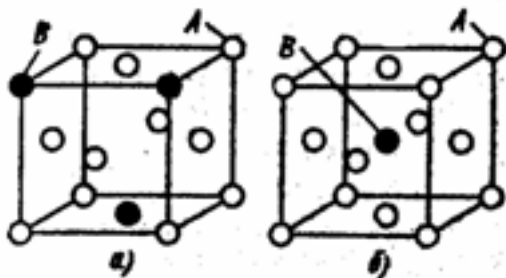


Рис 1. Твёрдые растворы: а) замещения, б) внедрения

В нашей работе мы анализировали Ринманову зелень и твёрдый раствор состава $Mg_xCo_{1-x}O$. Название “ринманова зелень” (также встречаются названия “шведская зелень” и “кобальтовая зелень”) связано, вероятно, с именем Свена Ринмана (1720-1792), шведского исследователя, который занимался горным делом и металлургией.

Литературный обзор

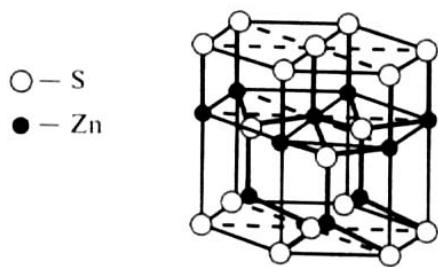


Рис 2. Структура ZnS

Ринманова зелень представляет собой твердый раствор оксида кобальта CoO в оксиде цинка. Сами по себе эти оксиды ZnO – белый с оттенком желтого, CoO – оливково-зеленый. Твердые растворы с мольным содержанием кобальта 1-15% имеют зеленый цвет, оттенок которого зависит от состава и способа получения. Кристаллическая решетка ринмановой зелени имеет структуру типа гексагональной решетки вюрцита (модификация сульфида цинка ZnS с тетрагональным окружением атомов цинка), в которой часть атомов цинка замещена атомами кобальта.

При выборе исследуемых концентраций кобальта в системе оксидов $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ была тщательно исследована фазовая диаграмма.

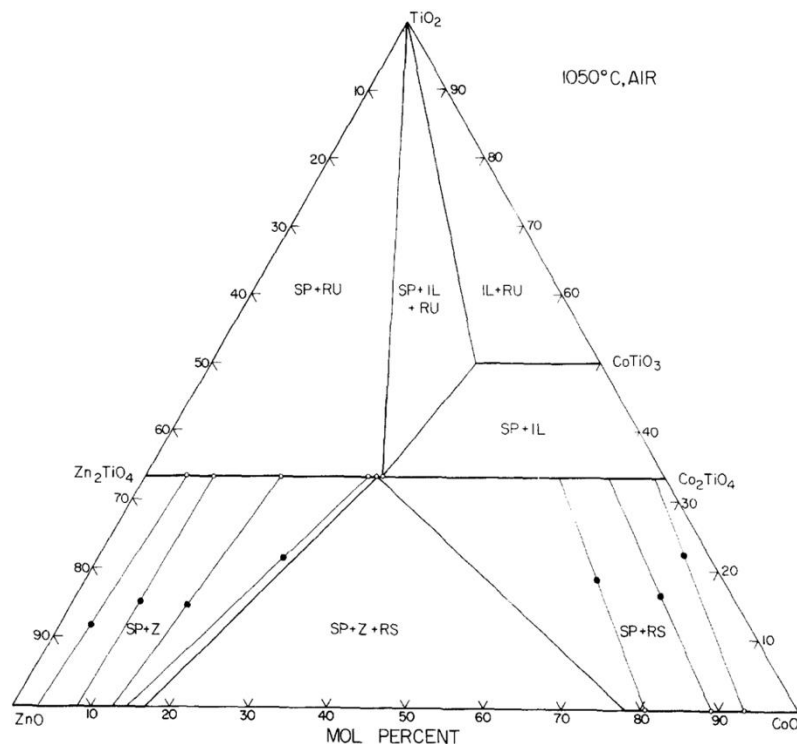


Рис 3. Фазовая диаграмма для системы ZnO-CoO

В соответствии с фазовой диаграммой для ZnO-CoO мы ожидаем, что начиная с $\approx 18\%$ прекратится растворение CoO в ZnO , а при процентном содержании $\text{CoO} \approx 78\%$ начинается полное растворение ZnO в CoO , что мы и хотим проверить на практике.

Что касается системы $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$, то по предыдущим исследованиям мы узнали, что Mg встраивается в решётку CoO даже при малых концентрациях оксида кобальта. Мы решили это так же проверить самостоятельно.

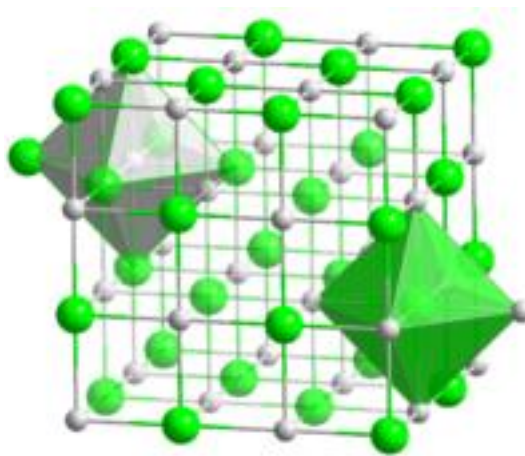


Рис. 4. Строение MgO

Цели и задачи

Помимо обучения пользованию лабораторным оборудованием и получения опыта работы в научной лаборатории, мы определили для себя следующие задачи:

1. Синтезировать системы $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$
2. Исследовать зависимость окраски систем от количества хромофоров.
3. Изучить и проверить пределы растворимости оксидов друг в друге.
4. Проверить выполнение закона Вегарда для исследуемых систем.

Экспериментальная часть

Синтез прекурсоров:

Для работы нам понадобилось синтезировать следующие прекурсоры:

- $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- CoC_2O_4
- MgC_2O_4

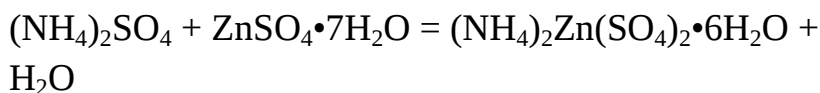
Синтез $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Готовились насыщенные растворы сульфата аммония и сульфата кобальта, которые растворялись в минимальном количестве нагретой до 70 градусов воды. Затем растворы сливались, при этом протекала следующая реакция: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

После этого раствор был охлаждён в кристаллизаторе, а осадок отфильтрован при пониженном давлении.

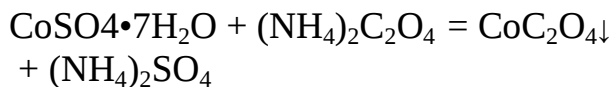
Синтез $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Технология синтеза цинк аммонийного сульфата не отличается от технологии синтеза кобальтового шенита. При этом протекала следующая реакция:



Синтез CoC_2O_4

К горячему насыщенному раствору семи водного сульфата кобальта был прилит горячий насыщенный раствор оксалата аммония. В результате протекала следующая реакция:



После окончания реакции получившийся розовый осадок был отфильтрован при пониженном давлении и несколько раз промыт для избавления от остатков сульфата.



Рис. 5

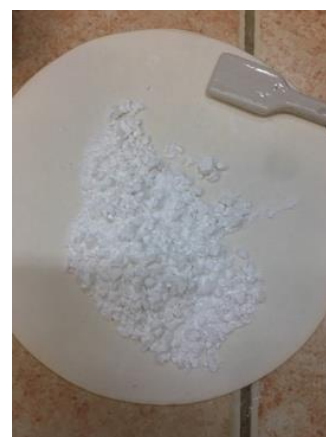


Рис. 6

Синтез MgC_2O_4

Технология синтеза оксалата магния не отличается от технологии синтеза оксалата кобальта. При этом протекала следующая реакция: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{MgC}_2\text{O}_4 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Синтез системы $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$:

Способ 1: гидрокарбонатное соосаждение



Рис. 7

Взвешенные навески $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были перетёрты в фарфоровой ступке и присыпаны к горячему раствору гидрокарбоната натрия. При этом начал бурно выделяться газ, а раствор поменял цвет на фиолетовый.

После окончания реакции осадок был отфильтрован при пониженном давлении. При этом осадок несколько раз промывали дистиллированной водой для очистки от растворимых сульфатов. Для проверки чистоты использовался безводный BaCl_2 . По итогу потребовалось не менее 6 промываний. Затем аморфная смесь гидроксида кобальта и магния была высушена.

После этого полученный осадок был перетёрт в ступке и прокалён на горелке Теклю. Затем смесь ещё раз была перетёрта и отправлена в муфельную печь сначала на 900 градусов, затем на 1200.



Рис. 8

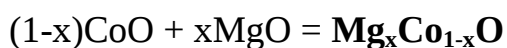
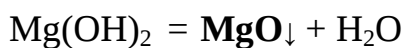
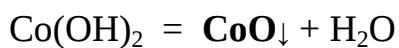
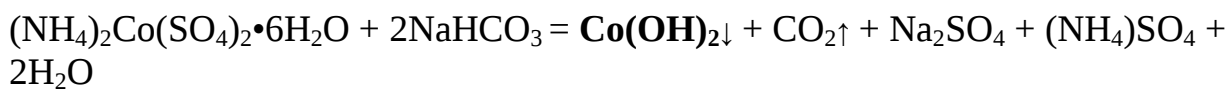
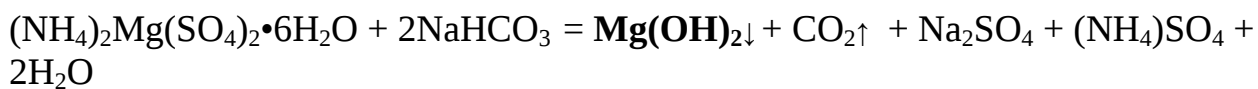
В процессе использовалось следующее оборудование:

1. Магнитная мешалка с термометром и магнитным якорем
2. Литровый стакан
3. Фарфоровая ступка с пестиком
4. Воронка Бюхнера
5. Колба Бунзена
6. Фильтровальная бумага
7. Сушильный шкаф
8. Фарфоровый и алундовый тигель
9. Муфельная печь



Рис. 9

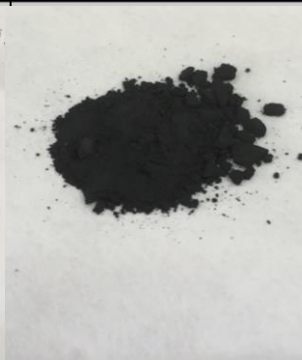
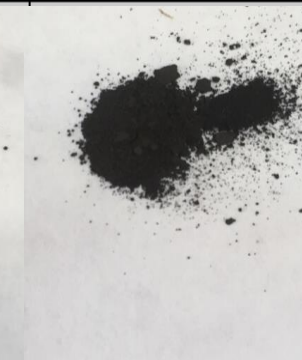
В ходе синтеза протекали реакции:



Расчёты

x	0.2	0.4	0.6	0.8
Теоретический выход	1г	1г	1г	1г
mNaHCO ₃ , г	2.47	2.75	3.11	3.57
m(NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ *6H ₂ O, г	1.05	2.36	4	6.13
m(NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ *6H ₂ O, г	4.65	3.89	2.93	1.68
Практический выход	84%	70%	74%	69%

Полученные образцы

Mg _{0.2} Co _{0.8} O	Mg _{0.4} Co _{0.6} O	Mg _{0.6} Co _{0.4} O	Mg _{0.8} Co _{0.2} O
			

Способ 2: спекание оксалатов



Навески предварительно синтезированных оксалатов магния и кобальта были взвешены в нужных пропорциях и перетёрты в фарфоровой ступке. Затем смесь прокалили на горелке Теклю, при этом активно выделялся газ, а цвет смеси менялся от розового до чёрно-серого. После обжига смесь была ещё раз перетёрта с ступке и отправлена в муфельную печь на 1200 градусов.

Расчёты

x	0.15	0.3	0.45	0.60	0.75
Теоретический выход	1г	1г	1г	1г	1г
$m\text{CoC}_2\text{O}_4$, г	1.7914	1.5953	1.3646	1.0888	0.7538
$m\text{MgC}_2\text{O}_4$, г	0.2409	0.521	0.8506	1.2444	1.723
Практический выход	84%	77%	74%	80%	85%

Полученные образцы

$\text{Mg}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}^*$	$\text{Mg}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{O}^*$	$\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.45}\text{O}$	$\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{O}$	$\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.75}\text{O}$

*Образцы были утеряны после РФА. Остались только фотографии в тиглях.

Синтез системы $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$:

Способ 1: оксалатное соосаждение

Навески кобальтоаммонийного и цинкаммонийного шенитов были взвешены в соответствующих количествах, перетёрты в фарфоровой ступке и растворены при нагревании. Затем полученный раствор приливался к горячему раствору оксалата аммония. При этом выпала в осадок аморфная смесь оксалатов кобальта и магния. После этого осадок был отфильтрован на воронке Бюхнера, а маточный раствор слит в колбу Бунзена, при этом смесь несколько раз промывалась дистиллированной водой для удаления остатков сульфата

аммония.

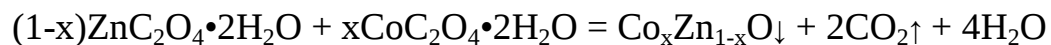
Далее, осадок был перетёрт в фарфоровой ступке и обожжён на газовой горелке. При этом активно выделялись газы CO_2 и CO и пары воды. При этом цвет смеси был довольно темно-зелёным, что говорит о частичном входе ионов кобальта в кристаллическую решётку ZnO . Затем смесь перетёрли в фарфоровой ступке и отправили в муфельную печь на 1200 градусов.



В ходе синтеза было использовано следующее оборудование:

1. Магнитная мешалка с термометром и магнитным якорем
2. Две фарфоровые лодочки
3. Литровый стакан x2
4. Фарфоровая ступка с пестиком
5. Воронка Бюхнера
6. Колба Бунзена
7. Фильтровальная бумага
8. Сушильный шкаф
9. Муфельная печь
10. Фарфоровый и алундовый тигель

В процессе синтеза протекали следующие реакции:

$$(1-x)(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 + x(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = (1-x)\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + x\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$


Расчёты

x	0.07	0.14	0.21	0.3
Теоретический выход	0.7г	0.7г	0.7г	0.7г
m(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , г	1.07	1.08	1.09	1.09
m(NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ , г	0.24	0.48	0.73	0.98
m(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ , г	3.46	3.02	2.78	2.55
Практический выход	86%	80%	75%	82%

Полученные образцы

Zn _{0.93} Co _{0.07} O	Zn _{0.86} Co _{0.14} O	Zn _{0.79} Co _{0.21} O	Zn _{0.72} Co _{0.28} O
			

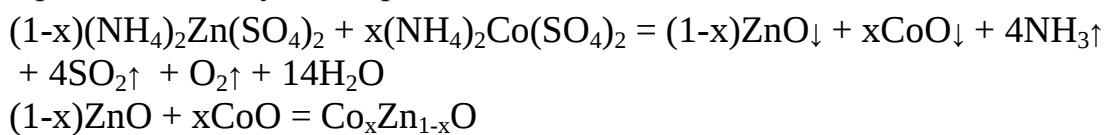
Способ 2: спекание шенитов

Навески шенитов были взвешены в соответствующих пропорциях, смешаны и перетёрты в фарфоровой ступке. Получившуюся смесь обожгли на горелке Теклю, при этом происходило очень бурное выделение газов (SO_2 , NH_3 , O_2) и воды. При этом происходило разложение шенитов до CoO и ZnO , а цвет смеси сначала становился синим, затем фиолетово-розовым. Обожжённую смесь ещё раз перетёрли в фарфоровой ступке и отправили в муфельную печь на обжиг при 1200 градусов.

В ходе синтеза было использовано следующее оборудование:

1. Две фарфоровые лодочки
2. Фарфоровая ступка с пестиком
3. Муфельная печь
4. Фарфоровый и алундовый тигель

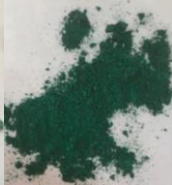
Протекали следующие реакции:



Расчёты

X	0.01	0.1	0.19	0.28	0.37	0.46	0.55	0.64	0.73
Теоретический выход	0.8г	0.8г	0.8г	0.8г	0.8г	0.8г	0.8г	0.8г	0.8г
$m(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$, г	0.024	0.25	0.47	0.69	0.93	1.16	1.40	1.64	1.88
$m(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$, г	2.46	2.25	2.04	1.82	1.6	1.39	1.16	0.94	0.71
Практический выход	80%	78.7%	85%	87%	78%	80%	82%	75%	89%

Полученные образцы

$\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$	$\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$	$\text{Zn}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}$	$\text{Zn}_{0.72}\text{Co}_{0.28}\text{O}$	$\text{Zn}_{0.63}\text{Co}_{0.37}\text{O}$	$\text{Zn}_{0.54}\text{Co}_{0.46}\text{O}$	$\text{Zn}_{0.45}\text{Co}_{0.55}\text{O}$	$\text{Zn}_{0.36}\text{Co}_{0.64}\text{O}$	$\text{Zn}_{0.27}\text{Co}_{0.73}\text{O}$
								

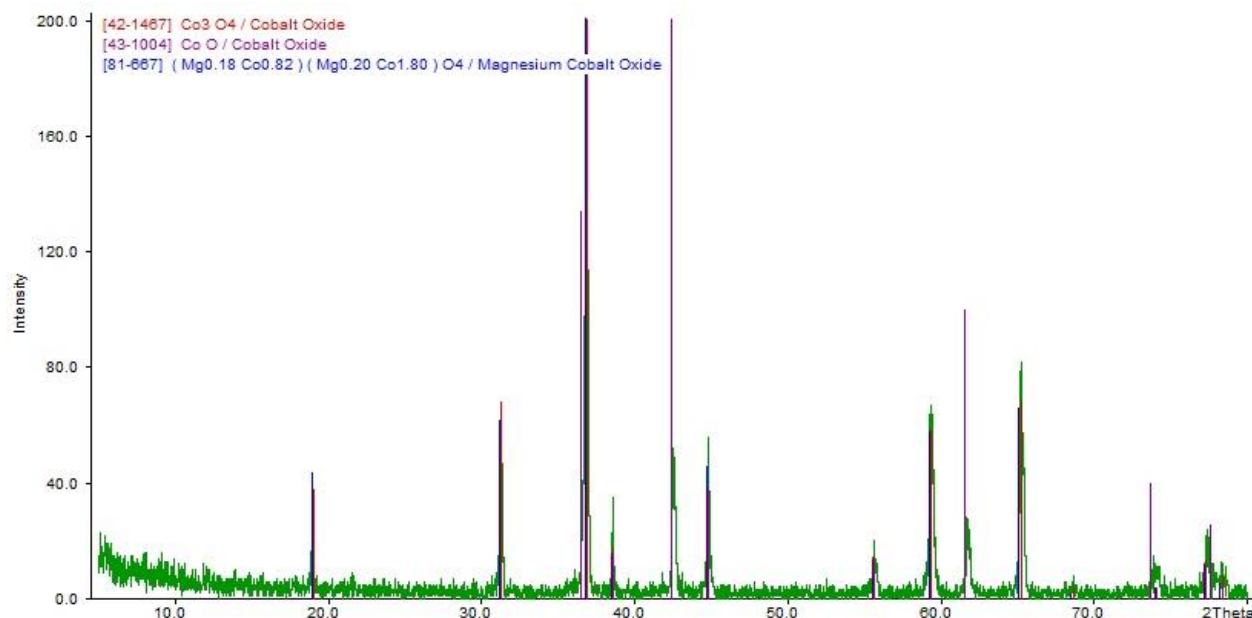
После того, как все синтезы были окончены, образцы были перетёрты и отправлены на рентгенофазовый анализ. Анализ проводился на рентгеновском дифрактометре D/MAX-2500V/PC с вращающимся анодом ultraX 18.

Результаты

Были проанализированы результаты фазового анализа.

Гидрокарбонатное соосаждение

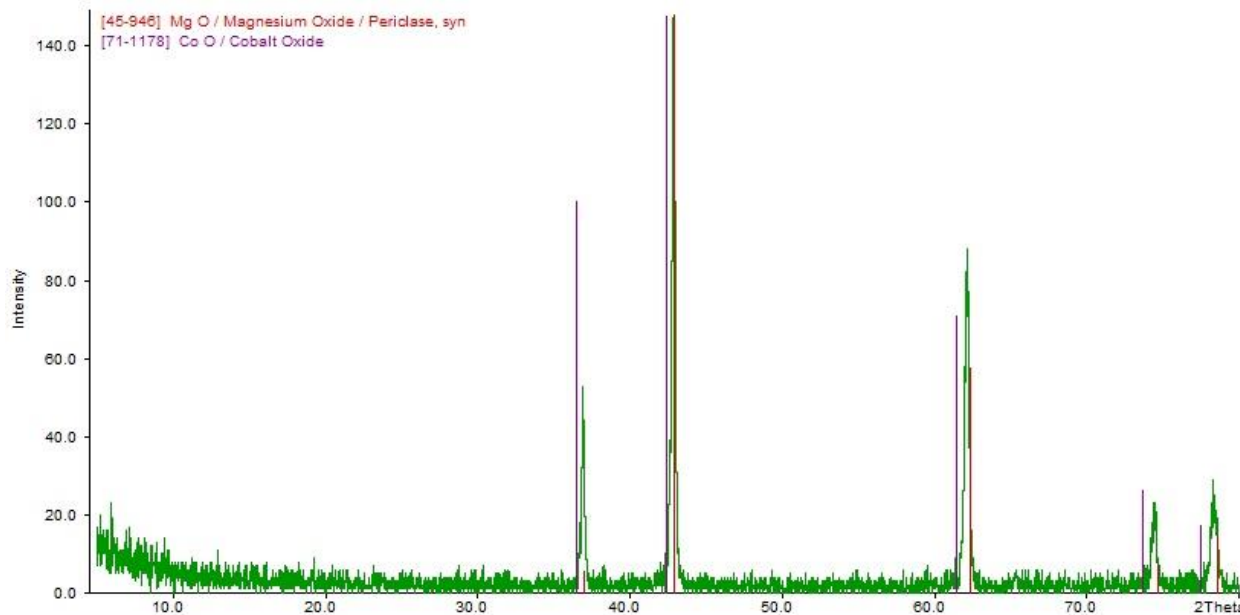
$Mg_{0.6}Co_{0.4}O$, 1200°



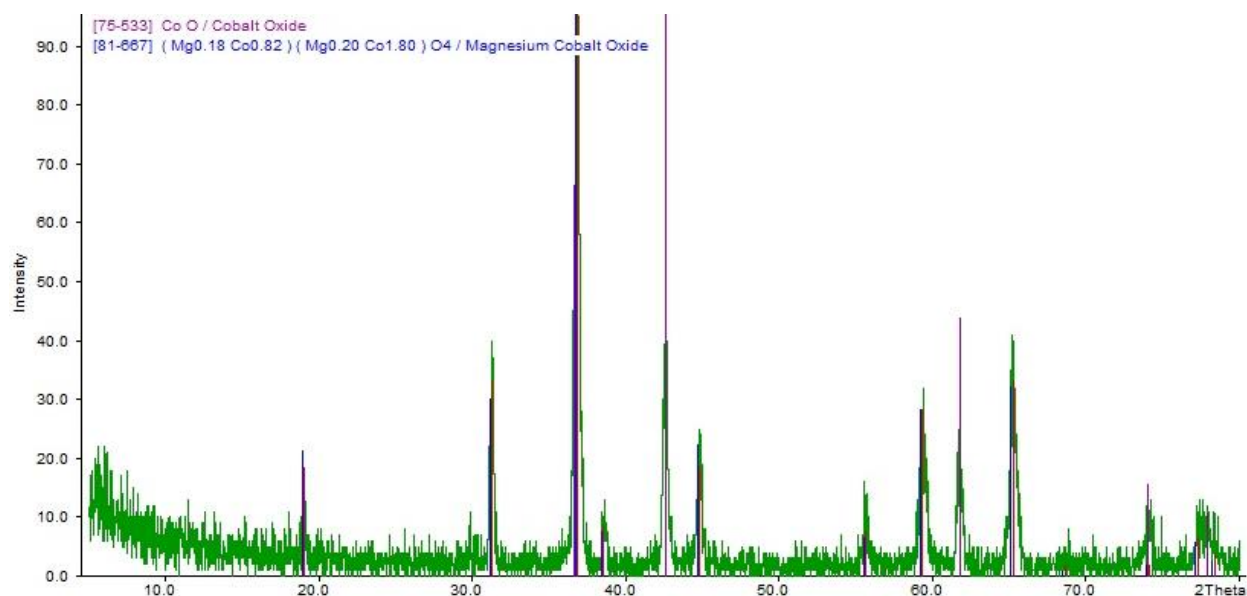
Заметим, что в данной системе кобальт находится в недостатке. Однако Mg всё равно полностью встраивается в структуру оксида кобальта. Так же заметим, что присутствует фаза Co_3O_4 , которая не разложилась при обжиге. Вероятно, при гидрокарбонатном соосаждении выпадает смесь нерастворимых оснований $Co(OH)_2$ и $Co(OH)_3$.

Спекание оксалатов

$Mg_{0.6}Co_{0.4}O$, 1200°



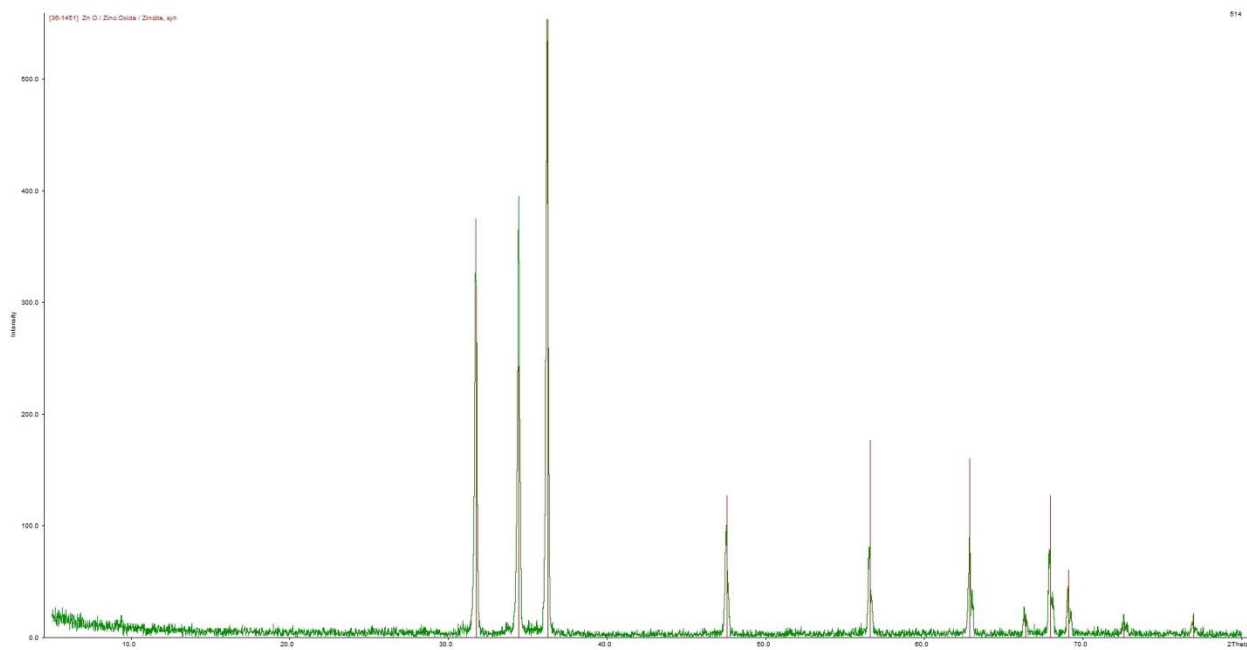
Mg_{0.15}Co_{0.85}O, 1200°



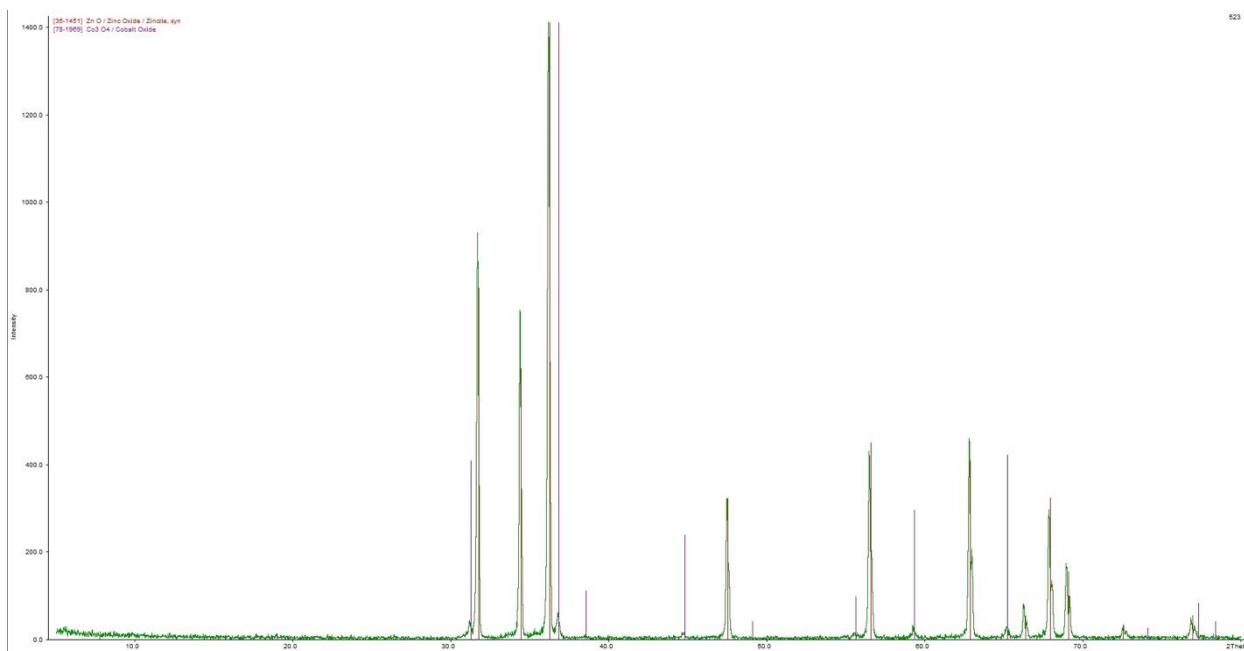
При оксалатном спекании картина с гидрокарбонатным соосаждением повторяется только при большом избытке кобальта в системе. В приведённых графиках можно наблюдать двухфазную систему. Однако мы получаем именно ту структуру, которую ждали – Mg встраивается в CoO. Отсюда делаем вывод, что при оксалатном спекании мы можем встроить не так много Mg, однако продукт получается более чистым.

Спекание шенитов

Zn_{0.9}Co_{0.1}O, 1200°



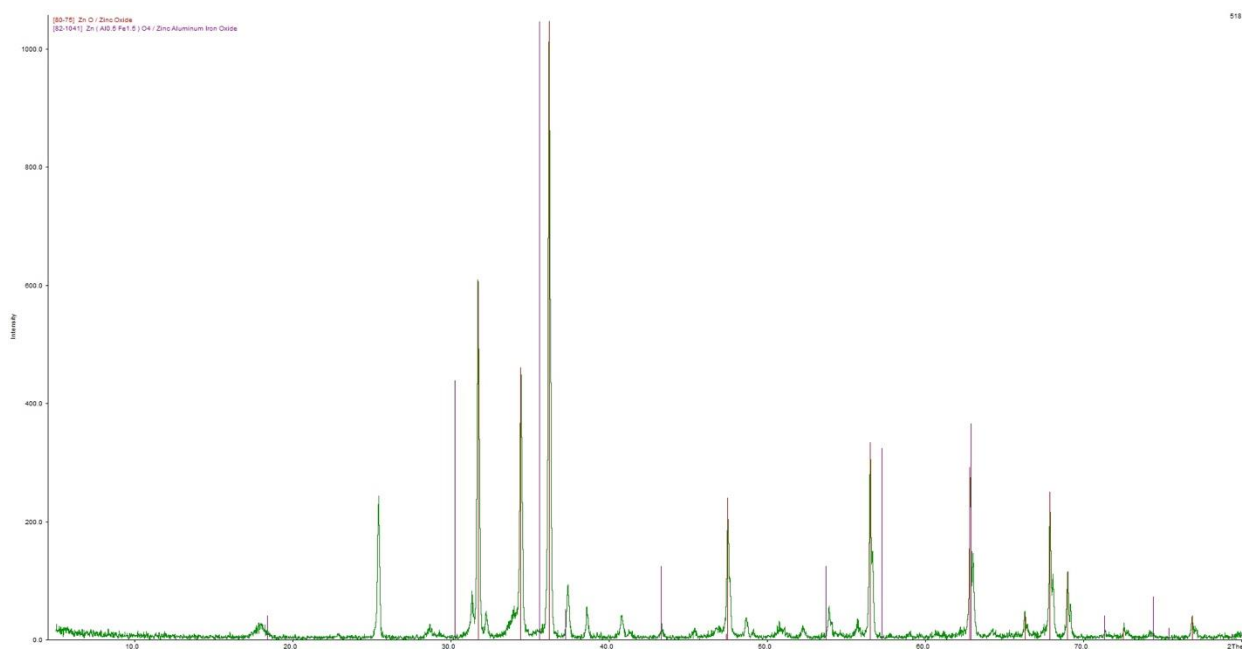
$Zn_{0.81}Co_{0.19}O$, 1200°



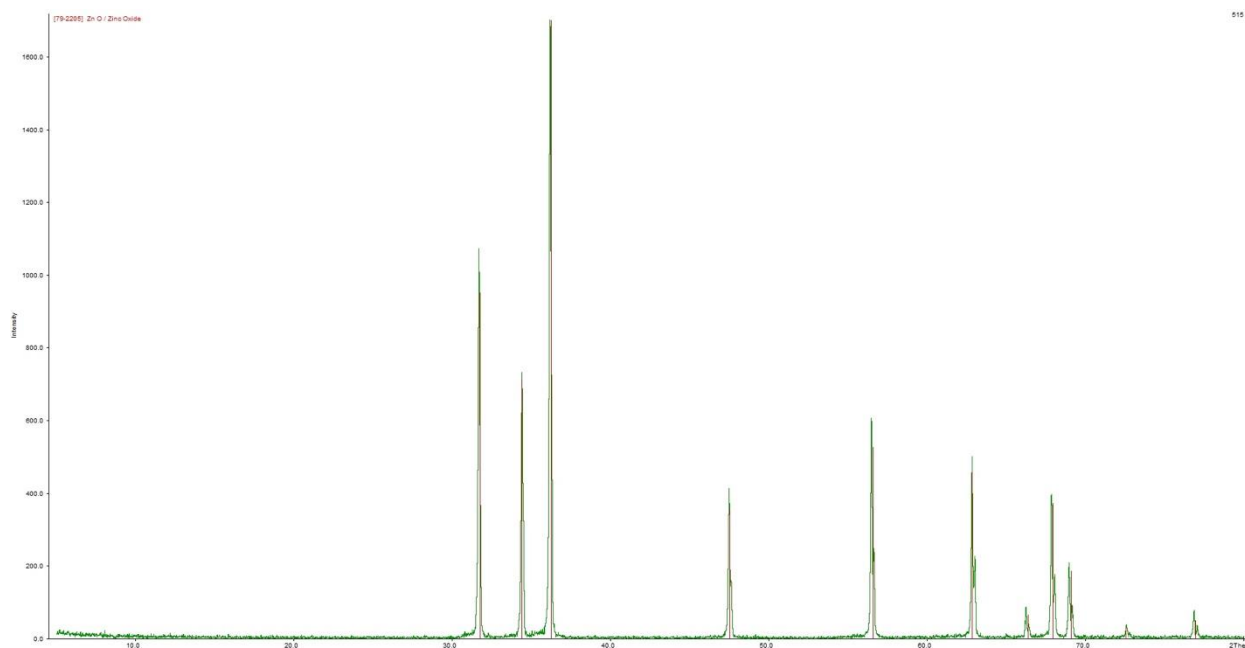
Заметим, что в первом случае мы получили однофазную систему, а во втором – двухфазную. Значит, начиная с концентрации кобальта 19% он перестаёт полностью встраиваться в структуру ZnO, что полностью согласуется с приведённой фазовой диаграммой.

Оксалатное соосаждение

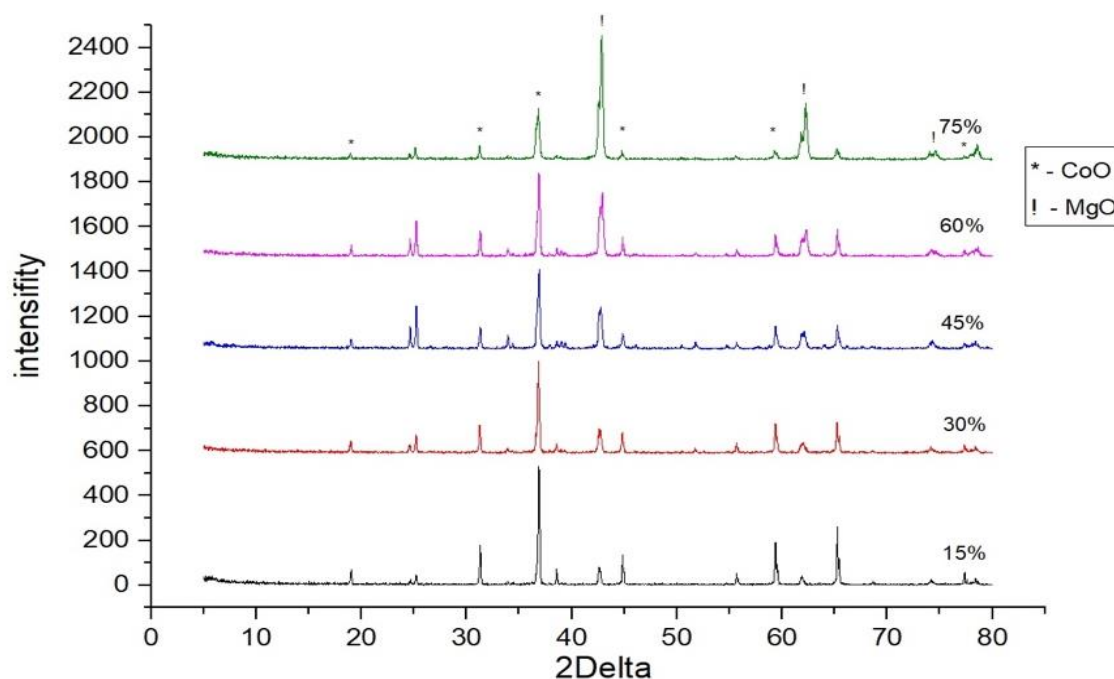
$Zn_{0.72}Co_{0.28}O$, 1200°



$Zn_{0.79}Co_{0.21}O$, 1200°



Согласно полученным результатам, мы получили однофазную систему и при данном методе синтеза кобальт полностью встраивается в решётку ZnO даже при процентном содержании кобальта 28%. Так же на первом графике присутствует множество неидентифицированных пиков, что является показателем наличия примесей. Появились они из-за присутствия сторонних веществ в алундовых тиглях и взрыве тигля коллеги в муфельной печи. Возможно, кобальт вошёл в решётку какого-либо другого оксида, присутствовавшего в качестве примеси.



Результаты РФА $Mg_xCo_{1-x}O$, оксидное спекание, 900°

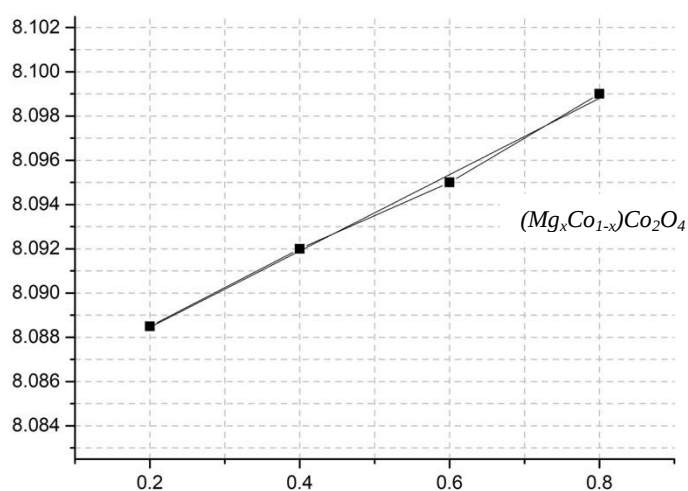
По приведённому графику РФА для обжига 900° можно видеть многофазную систему. Это означает, что полного спекания не происходит и нужно продолжать обжиг при более высокой температуре.

Закон Вегарда

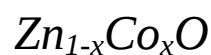
Для полученных образцов так же было проверено выполнение закона Вегарда: существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов



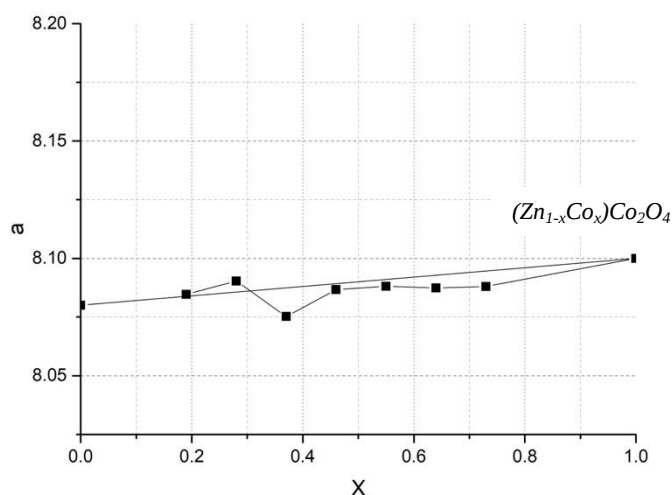
a	x
8.0885	0.2
8.092	0.4
8.095	0.6
8.099	0.8



Закон Вегарда для $Mg_xCo_{1-x}O$



a	x
8.08466	0.19
8.09033	0.28
8.06022	0.37
8.08665	0.46
8.08807	0.55
8.08734	0.64
8.08617	0.73



Закон Вегарда для $Zn_{1-x}Co_xO$

В данных системах закон Вегарда проверялся на основе точек, полученных методом гидрокарбонатного соосаждения и спекания шенитов т.к. при оксалатном спекании и оксалатном соосаждении получалось несколько фаз и расчёт параметра решётки провести невозможно. Для расчётов параметра решётки были выбраны шпинели Co_3O_4 и соответствующие шпинели с магнием и цинком. Зависимость получилась линейная, значит для системы данного состава закон Вегарда выполняется. Так же обратим внимание, что параметры решётки увеличивается с увеличением содержания магния. Это связано с тем, что ион магния имеет больший радиус, чем ион кобальта.

Так же были рассчитаны реальные X для систем. Получены некоторые расхождения с теоретическими в силу дефектов весов и потерь во время синтеза:

a	x Calc	x real
8.08466	0.89222	0.19
8.09033	0.2555643	0.28
8.06022	3.636129	0.37
8.08665	0.6688	0.46
8.08807	0.509375	0.55
8.08734	0.591333	0.64
8.08617	0.72269	0.73

*Соотнесение теоретического
содержания и реального $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$*

a	x Calc	x real
8.0885	0.283923	0.2
8.092	0.49095	0.4
8.095	0.668402	0.6
8.099	0.905004	0.8

*Соотнесение теоретического
содержания и реального $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$*

Можем наблюдать аномалию на $X = 0.37$. Так же она видна как выпадающая точка в законе Вегарда. Это связано с наличием примесных фаз в системе, что можно наблюдать на результатах РФА.

Выводы

1. Были синтезированы системы $Zn_{1-x}Co_xO$ и $Mg_xCo_{1-x}O$ и выяснено, что при допировании цинком система даёт зелёную окраску, а при допировании магнием – розовую и чёрную.
2. Проведён рентгенофазовый анализ полученных образцов, а так же проверено выполнение закона Вегарда для системы $Mg_xCo_{1-x}O$
3. При синтезе $Mg_xCo_{1-x}O$ предпочтительнее использовать спекание оксалатов, т.к. цвета получившейся системы более яркие и насыщенные и синтез требует меньше ресурсов. Однако, метод оксалатного спекания требует тщательный обжиг на газовой горелке из-за выделения CO_2 и CO при разложении оксалатов, чего не требуется для аморфной смеси гидроксидов.
4. Чем меньше в конечном продукте $Mg_xCo_{1-x}O$ процентное содержание кобальта, тем ярче цвет получившейся системы.
5. При синтезе $Mg_xCo_{1-x}O$ гидрокарбонатным соосаждением образовался смешанный оксид кобальта. Для металлов со степенями окисления $3+$ и $2+$, и имеющих нерастворимые основания, использовать метод гидрокарбонатного соосаждения нежелательно из-за выпадения смеси оснований $3+$ и $2+$ и образуется смешанный оксид Co_3O_4 . Из-за этого продукт получается не требуемой чистоты, и именно поэтому магний встраивается в структуру оксида кобальта и при избытке, и при недостатке кобальта.
6. При синтезе системы $Zn_{1-x}Co_xO$ цвета получались яркими в обоих способах синтеза.
7. Закон Вегарда выполняется для обеих систем.

Благодарности

Выражаем огромную благодарность руководителям: **Ларионову Дмитрию Сергеевичу** и **Глазковой Яне Сергеевне** за неоценимый вклад в понимание и выполнение работы.

Так же хотим поблагодарить аспирантов **Дмитрия Зимбовского, Алексея Рулева, Абулкосима Насреддинова** и **Даниила Козлова** за активное участие и оказываемую помощь в течении всего процесса и за неоценимые знания, полученные в сфере методов анализа, их интерпретации и понимании результатов.

Одновременно с этим хотим поблагодарить **Татьяну Викторовну Филиппову** за съёмку РФА наших с наших образцов, а также всех преподавателей, одногруппников и старшекурсников, кто оказывал помощь в работе.

Список литературы

1. Химия твердого тела, А.Вест – М.; Издательство «Мир», **1988;**
2. Неорганическая химия, Хьюи Дж. – М.; Издательство «Химия», **1987;**
3. Справочник по растворимости. М.-Л.: изд-во АН СССР, **1962;**
4. “Практикум по неорганической химии: Учеб. Пособие для студ. высш. учеб. заведений”, В.А.Алешин, К.М.Дунаева, А.И.Жиров др.; Под ред. Ю.Д.Третьякова – М.; Издательский центр «Академия», **2004;**
5. Методическая разработка к практикуму "Начала химического эксперимента", Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносков., М.; “Научный мир”, **2008;**
6. Отчеты по 10 недельным практикумам прошлых лет;
7. “Неорганическая химия. Химия переходных элементов, кн.2”, Третьяков Ю.Д., М.: «Академия», **2007;**
8. “Физическая химия”, Ярославцев А.Б., М.; “Научный мир”, **2000.**