

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

Отчет по десятинедельному практикуму

Получение сапфира $(Al_xTi_{1-x})_2O_3$

Выполнили: студенты 1 курса
Федорова Екатерина
Хульт Енни

Руководители:
Григорьева А.В.
Харченко А.В.

Москва 2019

Содержание

Введение	3
Литературный обзор.....	4
Экспериментальная часть	7
1. Получение прекурсоров.....	7
2. Соосаждение.....	9
3. Прокаливание и отжиг	10
Обсуждение результатов	13
1. Рентгенофазовый анализ.....	13
2. Растровая электронная микроскопия.....	14
3. Спектроскопия диффузного отражения	15
Выводы	18
Список использованной литературы	Error! Bookmark not defined.

Введение

Корунд – минерал, представляющий собой α -оксид алюминия. Он обладает уникальной твердостью и занимает девятое место на шкале Мооса, уступая по своим свойствам только алмазу. Кроме этого, средняя плотность сапфира – 4г/см^3 , что говорит о его высокой твердости.

Разновидностями корунда являются такие минералы, как сапфир и рубин. Корунд, имеющий красную окраску благодаря примеси хрома, называется рубином, от лат. *rubens, rubinus* — красный. Сапфирами как правило называют корунды синей окраски, обусловленной примесями титана и железа. Лейкосапфирами называют бесцветные либо светлоокрашенные корунды.

Помимо богатой цветовой гаммы и высокой прочности сапфира, нас также заинтересовали его оптические свойства: он обладает высоким оптическим рельефом и сильным плеохроизмом (способностью избирательно поглощать световые волны в зависимости от кристаллографического направления).

Благодаря этим свойствам сапфир находит применение не только в ювелирном деле, но и в медицине (изготовление офтальмологических скальпелей и хрусталиков глаза), стоматологии (брекеты), промышленности (сопла для гидроабразивных станков), в целом в отраслях, где необходимы высокопрочные оптически прозрачные элементы (например, иллюминаторы космических станций, защитные стекла оптических средств ракет и самолетов, защитные стекла в мобильных телефонах, фотоаппаратах и часах, лазерная техника, микросхемы).

У сапфира есть еще одна особенность – он не реагирует с парами щелочных металлов вплоть до самых высоких температур (в отличие от кварца), именно поэтому он массово используется для изготовления горелок натриевых ламп высокого давления.

Синтетический сапфир, активированный ионами Ti^{3+} , используется в качестве активного элемента в титан-сапфировых лазерах.

Все вышеперечисленные свойства делают сапфир достаточно интересным объектом для синтеза в лаборатории. Именно поэтому при выборе вещества для десятидневного практикума мы остановили свой выбор на нем.

Литературный обзор

Сапфир является разновидностью корунда (α -оксида алюминия), в котором присутствует небольшая примесь титана и железа. В структуре корунда атомы кислорода образуют приблизительно плотнейшую гексагональную упаковку. Между двумя последовательными слоями из кислорода размещаются катионы алюминия так, что они находятся в окружении шести атомов кислорода. При этом, если бы катионы алюминия занимали все свободные положения, их число было бы равно числу атомов кислорода, но в корунде они занимают лишь $\frac{2}{3}$ таких положений. То есть, расположение ионов алюминия в октаэдрических слоях осуществляется таким образом, что две заполненные пустоты чередуются с одной незаполненной. Вследствие этого, повторения в расположении ионов алюминия и кислорода вдоль оси третьего порядка происходят соответственно через каждые три и два слоя, а всей полной структуры - через каждые шесть кислородных и алюминиевых слоев. Размеры параметров гексагональной ячейки корунда c и a соответственно равны $12,957 \pm 0,0001$ и $4,478 \pm 0,004$ Å. Ближайшие расстояния Al-Al составляют $2,65$ Å, O-O – $2,52$ - $2,87$ Å, три расстояния Al-O – $1,97$ Å и три других – $1,86$ Å [1].

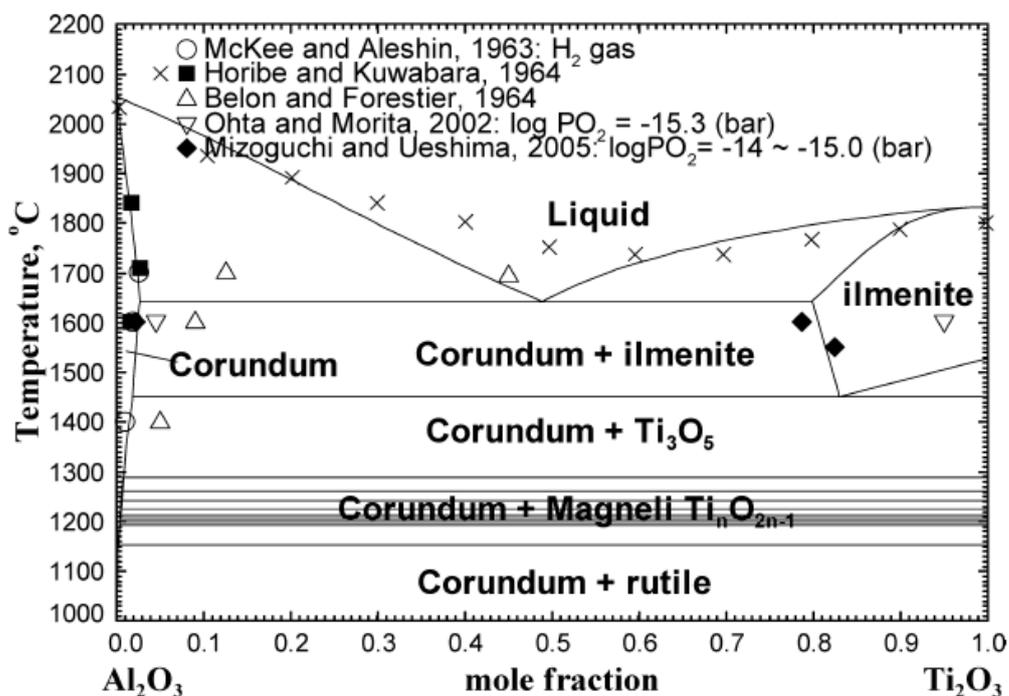


Рисунок 1. Фазовая диаграмма Al_2O_3 - Ti_2O_3 . (статья [8])

Выбранные нами концентрации титана 0,04-1,16 % лежат в области гомогенности на фазовой диаграмме, взятой из справочных данных и построенной на основе анализа результатов исследований, проведенных с 1963 по 2005 годы.

Ранее получение сапфира $(Al,Ti)_2O_3$ на десятидневном практикуме рассматривалось в работах [2] и [3]. Мы решили позаимствовать методику синтеза из этих работ. В обоих синтезах не было получено однофазных образцов, по спектрам было видно, что оксид титана (IV) выделился в отдельную фазу. Было предложено синтезировать образцы с содержанием титана меньше 1% (лежащим вблизи области образования твердого раствора Ti_2O_3 в Al_2O_3 , «области гомогенности»).

В нашей работе мы решили провести 3 вида анализа:

1. Рентгенофазовый анализ (РФА)
2. Растровую электронную микроскопию (РЭМ)
3. Спектроскопия диффузионного отражения (СДО)

Выбор каждого из методов анализа был обусловлен необходимостью изучить какую-либо конкретную закономерность и проверить соответствующую гипотезу, выдвинутую после изучения литературы, посвященной свойствам оксидов, входящих в состав сапфира, и литературы, посвященной получению и свойствам сапфира непосредственно.

Например, РФА выбран для того, чтобы убедиться в наличии прогнозируемых концентраций оксидов титана и алюминия и отсутствии нежелательных примесей, которые могли попасть в образец на какой-либо из стадий синтеза (Высокий риск загрязнения синтезируемого вещества был при использовании достаточно тиглей, в которых уже проводились отжиги). Также РФА отражает степень закристаллизованности вещества, т.е. чем более аморфный образец, тем более нечеткие пики.

В получении базовых знаний о РФА и навыков работы с программами для обработки полученных знаний нам помогли источники [4], [5].

Растровая электронная микроскопия была выбрана для того, чтобы проверить степень закристаллизованности полученного сапфира и сравнить размеры частиц образцов, синтезируемых различными методами, а также образцов после отжига на различных температурах ($900^{\circ}C$ и $1200^{\circ}C$) Свои предположения по поводу внешнего вида частиц, из которых состоит образец, мы строили на основании научных статей, описывающих строение кристаллической решетки сапфира [6]

И, наконец, спектроскопия диффузионного отражения. Этот метод наиболее эффективен в экспериментальных сериях при варьировании таких параметров, как концентрация и

соотношение химических реагентов, дисперсность образца, условия проведения технологических процессов – время, температура, pH.

Изменение химического состава или кристаллической структуры вещества связано с разрушением прежних и формированием новых химических связей. Эти процессы вызывают изменение в электронной системе твердого вещества и приводят к перераспределению электронной плотности в связях атомов элементов. Изменение энергетического состояния электронов вызывает изменение оптического спектра вещества. [7] Именно поэтому метод СДО мог дать нам исчерпывающие данные для анализа характеристик полученного образца.

Более того, в работах по десятидневному практикуму прошлых лет (2003 год, 2002 год) спектроскопия диффузионного отражения являлась единственным методом анализа. Поэтому её необходимо было провести еще из тех соображений, чтобы сравнить полученные нами результаты с результатами студентов, выполнявших аналогичный синтез в прошлые годы.

Помимо этого, для углубления в такую тему, как составление фазовой диаграммы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_2\text{O}_3$ нами была использована данная научная статья [8].

Экспериментальная часть

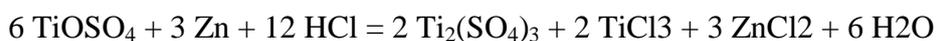
Работа состояла из нескольких этапов: получение прекурсоров (синтез хлорида титана, перекристаллизация алюмоаммонийных квасцов), соосаждение, прокаливание на газовой горелке и отжиг в печи.

Для синтеза мы выбрали метод химической гомогенизации, так как при данных концентрациях титана его навески были столь малы по массе, что было бы нерационально использовать метод механической гомогенизации.

1. Получение прекурсоров.

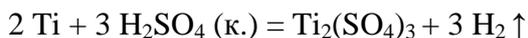
Как источник Ti^{3+} изначально планировалось использовать сульфат титана (III) $Ti_2(SO_4)_3$.

У нас не было готового раствора $Ti_2(SO_4)_3$, поэтому мы занялись поиском оптимальной методики его синтеза. В [9] в виде пробирочного опыта было предложено получение из сульфата титанила его восстановлением с помощью цинка в соляной кислоте:

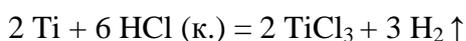


Данный способ нам не подходил, потому что возникала задача отделения катионов цинка Zn^{2+} . Подробный синтез $Ti_2(SO_4)_3$ приводится в [10], но от него тоже пришлось отказаться, так как он включал в себя много стадий и был невыполним в условиях десятидневного практикума во многом ввиду дефицита времени.

В итоге было выбрано нагревать порошок металлического титана с концентрированной серной кислотой на газовой горелке.



Мы многократно повторяли синтез, подбирая различные условия, но получить искомое вещество не получилось. Тогда мы решили синтезировать хлорид титана (III) $TiCl_3$ аналогичным способом.



Данная реакция происходит при температуре $90^\circ C$, причем смесь во время синтеза нельзя перегревать, иначе образуется оксид титана (IV) TiO_2 , что будет заметно по образованию белых частиц. После ряда неудачных попыток в конце концов нам удалось получить фиолетовый раствор хлорида титана (III) и мы перешли к синтезу конечного продукта.

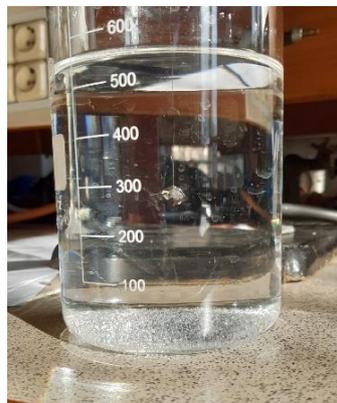
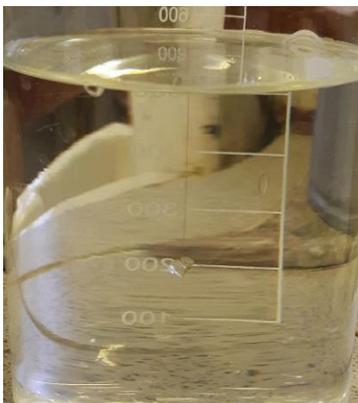
(В итоге нам принесли готовый раствор 15% сульфата титана 2000-ных годов, но мы решили им не пользоваться, так как для его дальнейшего применения необходимо было измерить его точную концентрацию, потому что она, скорее всего, изменилась за прошедшие годы, а это заняло бы дополнительное время, именно этому мы решили использовать уже приготовленный нами хлорид, концентрация титана в котором нам известна).



Рисунок 2. Полученный хлорид титана (III).

Для последующих стадий синтеза нам необходимо было выполнить перекристаллизацию алюмоаммонийных квасцов.

Из химического интереса, мы решили параллельно с синтезом сапфира провести выращивание кристалла из квасцов. Для этого мы на волосе подвесили крошечный кристаллик в пересыщенном растворе $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, после чего оставили кристалл на время (до конца практикума) в своем шкафу, постепенно вытаскивая его и наблюдая за его ростом.



Рисунки 3, 3, 5. Процесс роста кристалла алюмоаммонийных квасцов.

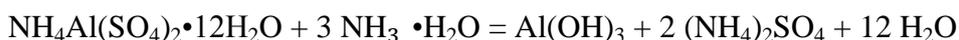
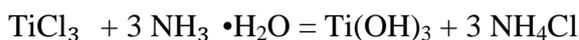
2. Соосаждение.

В нашей работе мы использовали два способа осаждения: гидрокарбонатный и гидроксидный. [11]. В обоих случаях образовывались гидроксиды алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и титана (III) $\text{Ti}(\text{OH})_3$.

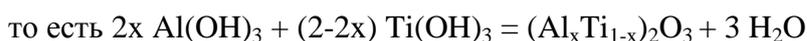
1) NaHCO_3



2) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Конечное вещество, которое впоследствии отправлялось на отжиг, получалось после прокаливания смеси гидроксидов.



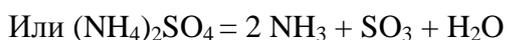
После добавления к горячему раствору квасцов и хлорида титана гидрокарбоната натрия осадок образовался сразу. Соду добавляли порциями, так как образовывалась большая пена. В дальнейшем была необходима многократная промывка с последующей декантацией для удаления присутствовавших в смеси солей натрия. Предварительно мы погрели раствор для образования более крупных частиц, чтобы в дальнейшем ускорить декантацию.



Рисунок 4. Образцы после декантации в центрифуге.

Таким образом мы синтезировали два образца, но в дальнейшем и эту методику решили оставить, потому как она отнимала много времени и вымыть все ионы натрия было проблематично.

Для синтеза большинства образцов мы использовали гидроксидное соосаждение концентрированным раствором аммиака. После того, как к горячему раствору квасцов с хлоридом титана приливался аммиак, мы фильтровали полученный осадок, после чего сразу его прокаливали. Этот способ оказался наиболее быстрым, простым, все образующиеся вещества разлагались и улетучивались при прокаливании.



3. Прокаливание и отжиг

Полученные смеси гидроксидов были помещены в фарфоровые тигли и прокалены на газовой горелке. При прокаливании образцов, полученных гидроксидным способом, наблюдалось сильное выделение аммиака; среда, которую показала смоченная индикаторная бумажка, была слабощелочная. Когда прекращалось выделение газа и вещество больше не уменьшалось в объеме, мы оставляли его прокаливаться еще на некоторое время.



Рисунок 5. Прокаливание на газовой горелке.

Часть образцов была спрессована в таблетку, часть отправлена на отжиг в виде порошка. Таблетки впоследствии не были загрязнены другим веществом, которое ранее отжигалось в тигле, в отличие от некоторых других образцов. Некоторые образцы после отжига слегка пожелтели (изначально все были белыми).

Таблица 1. Полученные образцы.

№	Содержание Ti, %	T отжига, °C	Метод	Шифр
1	0,303%	900	карб.	GG001
2	0,303%	900	карб.	SW001
3	0,303%	900	карб.	JW001
4	1,164%	900	карб.	FKH69
5	1,164%	1200	карб.	FKH61
6	0,603%	900	гидр.	FKH79
7	0,603%	1200	гидр.	FKH71
8	0,152%	900	гидр.	FK209
9	0,152%	1200	гидр.	FK201
10	0,079%	900	гидр.	FK199
11	0,079%	1200	гидр.	FK191
12	0,040%	900	гидр.	FK189
13	0,040%	1200	гидр.	FK181
14	0,051%	900	гидр.	FK169
15	0,051%	1200	гидр.	FK161

В итоге мы получили 15 различных образцов с содержанием титана в диапазоне от 0,04% до 1,164%, из которых 5 были получены методом гидрокарбонатного соосаждения и 10 методом гидроксидного соосаждения.

9 образцов были отожжены на температуре в 900 °C и 6 на температуре в 1200 °C.

Полученные образцы были в основном белого цвета, в первых трех образцах проявились зеленоватые вкрапления (которые мы связываем с возрастом тигля и, следовательно, невозможностью отжечь порошок в идеально чистом сосуде).

Все образцы, отправленные на анализ, представляли собой мелкодисперсные порошки.



Рисунок 6. Внешний вид одного из полученных порошков (отправлен на отжиг).



Рисунок 7. Образцы, отправленные на анализ.

Обсуждение результатов

В нашей работе мы использовали три метода анализа полученных образцов: рентгенофазовый анализ (РФА), растровую электронную микроскопию (РЭМ) и спектроскопию диффузного отражения (СДО).

1. Рентгенофазовый анализ

Результаты рентгенофазового анализа показали, что все образцы являются аморфными, и ни на одном спектре не наблюдается четких пиков. Однозначно по рентгенограммам можно выявить присутствие в образцах оксида алюминия, помимо него мы искали в образцах различные оксиды титана и смешанные оксиды титана и алюминия, однако другие фазы не идентифицируются. Помимо малого содержания фаз, их трудно идентифицировать также и потому, что так как график, полученный по результатам РФА, нечеткий, то предположительный пик, показывающий наличие какой-либо фазы оксидов титана и алюминия может быть просто амплитудным отклонением от средней линии на графике.

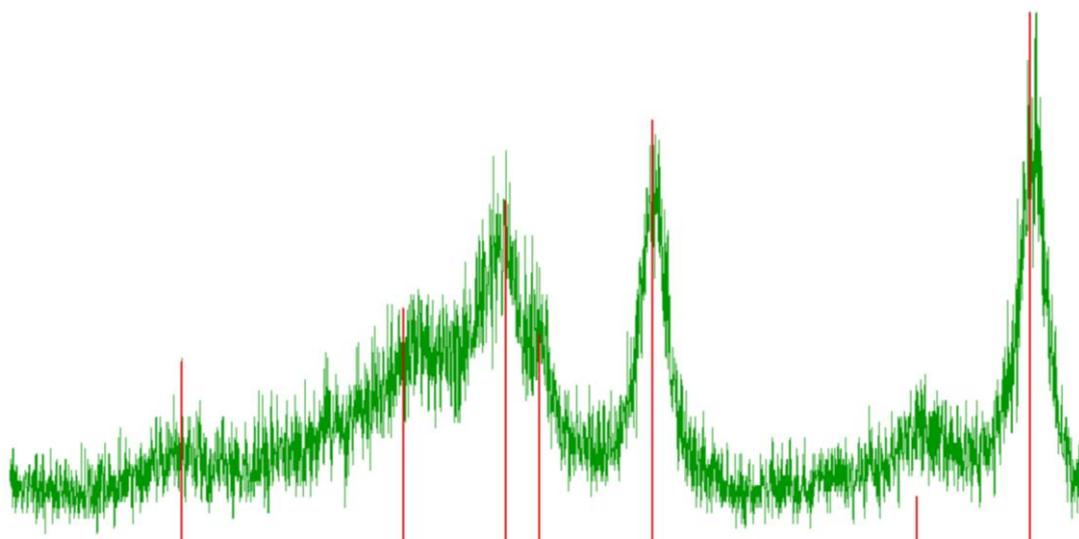


Рисунок 8. Результаты РФА для образца FKH79 (содержание титана 0,603%, температура отжига 900°C). Видно, что образец получился аморфным. Красным отмечены пики Al_2O_3 . Другие фазы определить не удалось.

Также при встраивании титана в структуру корунда ввиду большего ионного радиуса титана сравнению с алюминием, из-за увеличения параметров кристаллической решетки, пики на диаграмме должны сдвигаться влево по мере увеличения содержания титана, однако подобной тенденции мы не наблюдали.

Кроме этого, здесь нельзя говорить о явной тенденции к смещению пика еще и потому, что если у 2 конкретных образцов с разными концентрациями титана смещены пики относительно друг друга (например, 0,05% и 0,08%), то данная закономерность должна

распространяться на образцы с большей концентрацией тоже. Однако, как мы видим при сравнении результатов РФА для 5 образцов с разными концентрациями титана, этого не происходит.

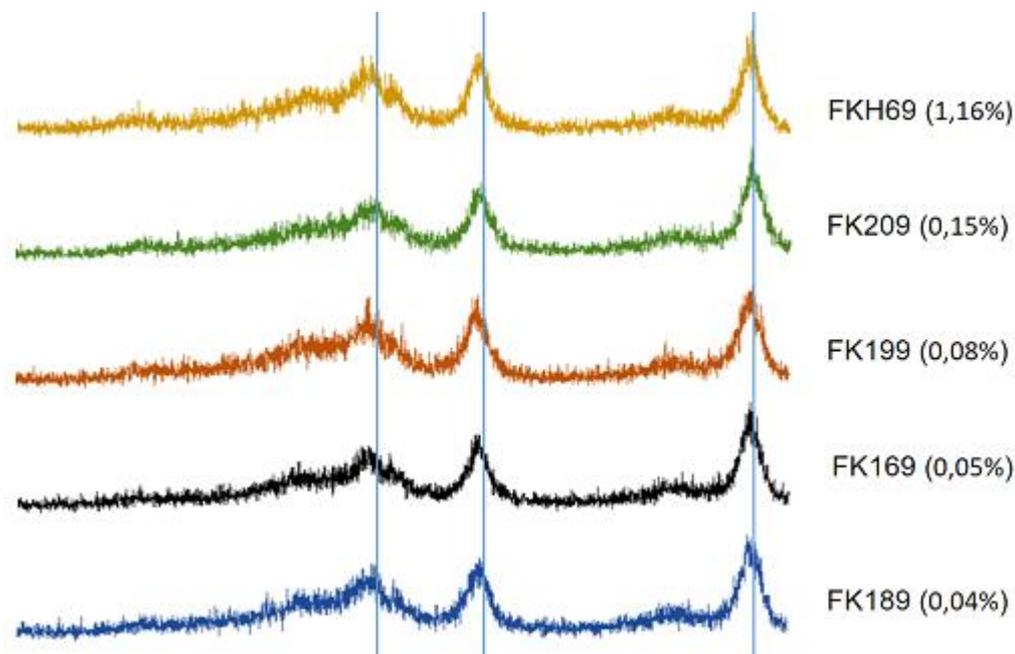


Рисунок 9. Результаты РФА для образцов FKH69, FK209, FK199, FK169, FK189 (сверху вниз, по мере уменьшения концентрации Ti), температура отжига 900°С. Пики нечеткие, смещения не наблюдается.

2. Растровая электронная микроскопия

Результаты РЭМ так же подтвердили отсутствие у образцов определенной кристаллической структуры. На приложенных ниже фотографиях видны лишь одиночные кристаллы в аморфном по большей части образце.

Больше всего элементов, отдаленно напоминающих часть кристаллической решетки, находятся в образцах, которые отжигались на большей температуре (1200° С) и имели меньшее содержание титана.

В то же время, существенных отличий в снимках образцов, содержание титана в которых отличается не более, чем на 0,3%, не наблюдается. Поэтому логично предложить, что главное для получения полностью закристаллизованных однофазных образцов – это попасть в «область гомогенности» и провести обжиг при максимально возможной в условиях проведения лабораторного практикума температуре. (Диапазон необходимых температур лежит в районе 1700-2000° С) [8]

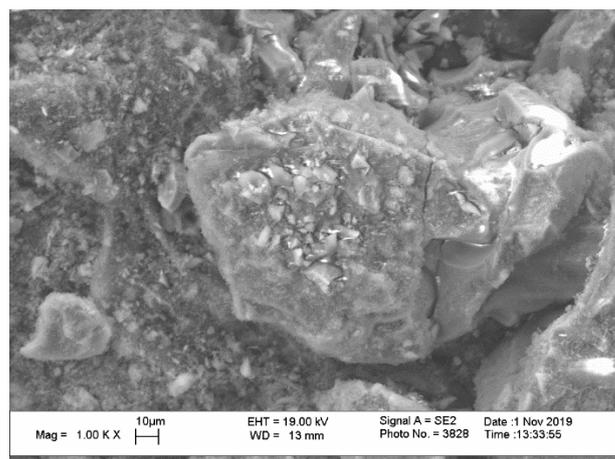
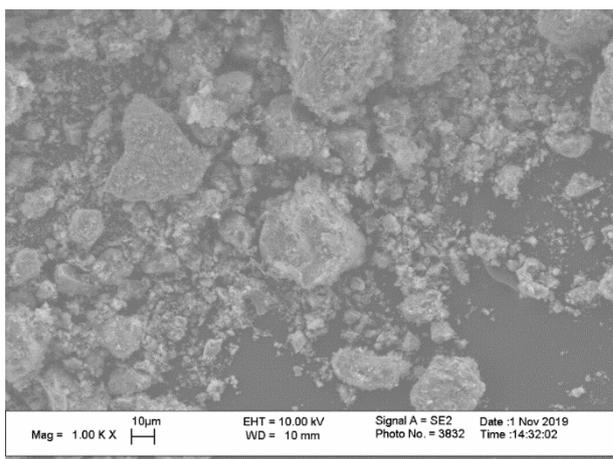
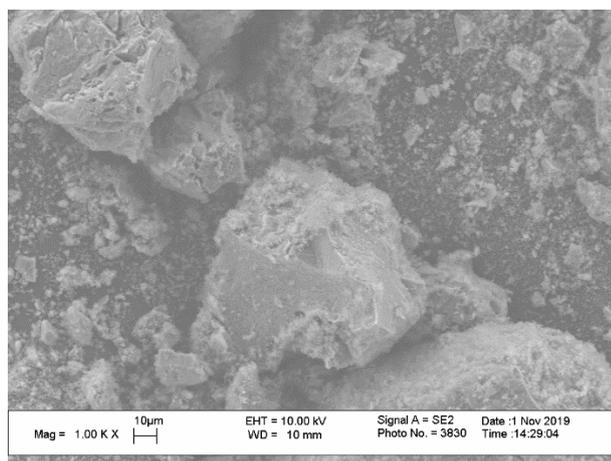


Рисунок 10. Результаты РЭМ для образцов FKH79 (сверху, содержание титана 0,603%, температура отжига 900°C), FKH71 (снизу слева, 0,603%, 1200°C) и FK161(0,051%, 1200°C).

3. Спектроскопия диффузного отражения

Все образцы оказались белыми или желтоватыми, что коррелирует с результатами СДО. Также на всех спектрах присутствует пик в УФ области, что свидетельствует о присутствии в образцах оксида титана (IV) TiO_2 , что в свою очередь говорит о том, что образцы получились неоднородными.

У некоторых образцов присутствует небольшой пик в области, соответствующей области поглощения Ti^{3+} в Al_2O_3 , из чего можно сделать вывод о том, что только малая часть титана смогла встроиться в кристаллическую решетку корунда.

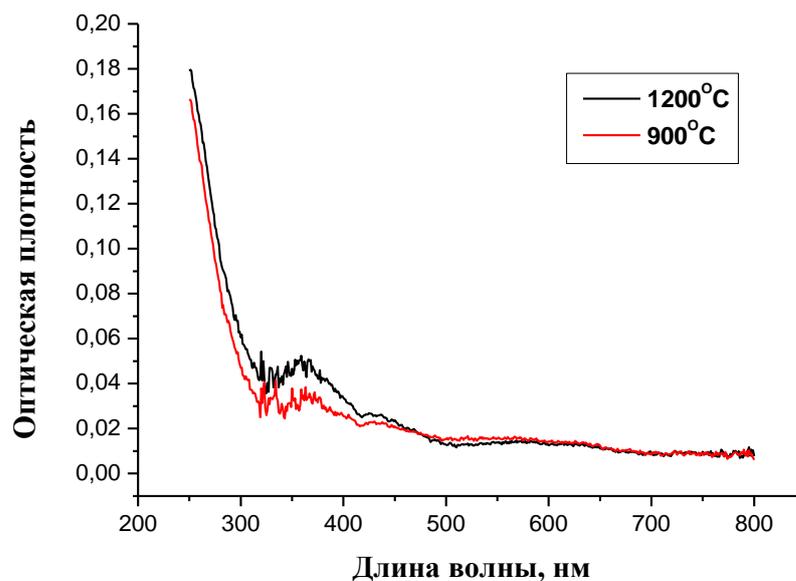


Рисунок 11. Результаты СДО для образцов FKH61 и FKH69 (содержание титана 1,16%). Видно небольшой пик поглощения в УФ области и в области 400-500 нм. Явного пика в области отражения синего цвета не наблюдается.

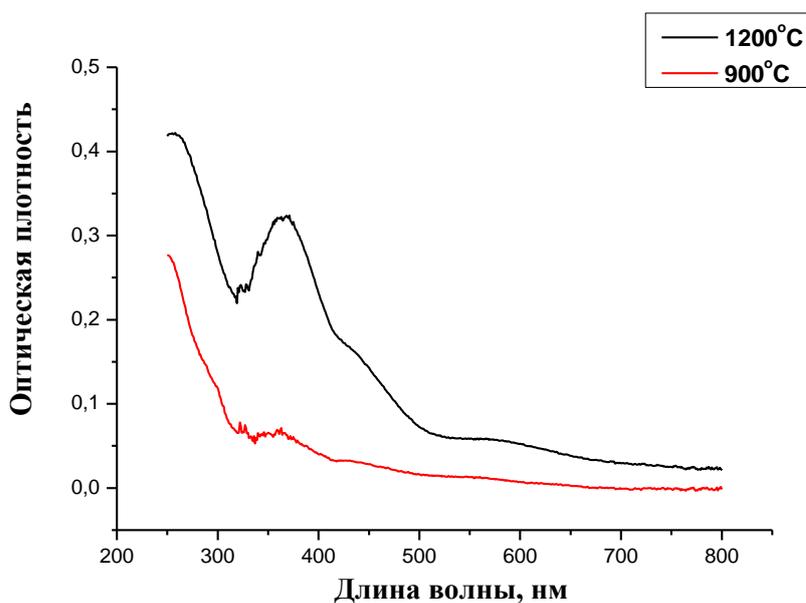


Рисунок 12. Результаты СДО для образцов FK201 и FK209 (содержание титана 0,152%). Пик TiO_2 для FK201 сильно больше, что говорит о его высоком содержании в образце, однако уже наблюдается что-то похожее на пик в области 500-700 нм.

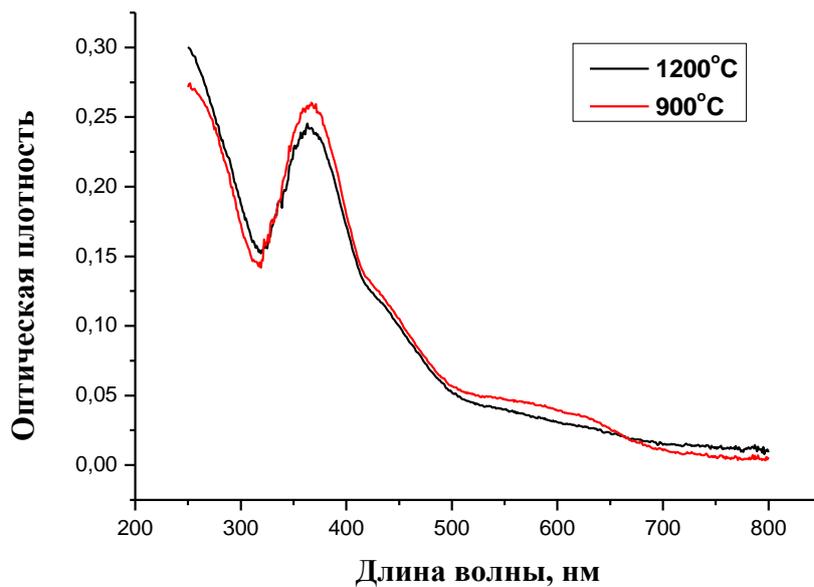


Рисунок 13. Результаты СДО для образцов FK191 и FK199 (содержание титана 0,079%). Для обоих образцов пик TiO_2 очень большой, но отчетливо видно маленький пик поглощения в области 500-700 нм. Образцы желтоватые.

Выводы

1. В нашей работе было получено 15 образцов с содержанием титана от 0,04% до 1,6%.
2. По результатам анализа РФА видно, что все образцы получились сильно аморфными, и на полученных графиках однозначно можно идентифицировать только оксид алюминия.
3. Результаты РЭМ также показали, что кристаллов получено не было.
4. По результатам СДО однозначно определяется наличие в полученных образцах оксида титана (IV) TiO_2 по пикам в УФ области (разной величины для разных образцов), из чего следует, что образцы также неоднородны, однако на рентгенограммах идентифицировать возможные образовавшиеся фазы соединений титана (в том числе TiO_2) не удастся. Других пиков на СДО не обнаружено, за исключением совсем маленьких пиков в области 400-450 нм, что соответствует желтому цвету. Действительно, некоторые образцы получились желтоватые, в остальном же они белые, что соответствует результатам предыдущих работ, но голубого цвета так получить и не удалось.

Выявленные по ходу работы рекомендации по синтезу сапфира (для получения полностью закристаллизованных образцов голубого цвета):

1. Брать содержание титана в диапазоне 0,05-0,6%, максимум до 1%. Присутствие оксида титана в более малых концентрациях будет проблематично проанализировать, а более высокие концентрации могут выходить за область гомогенности.
2. В качестве прекурсора для синтеза лучше брать готовый сульфат титана (III) с известной концентрацией. При отсутствии одного – готовить раствор хлорида титана (III), поддерживая температуру около 90° С и не давая раствору перегреться (иначе он сразу перейдет в оксид в степени окисления +4).
3. Брать новые (чистые) тигли, чтобы исключить возможность попадания загрязняющих примесей в синтезируемый образец. Желательно прессовать его в таблетку.
4. При выборе методики синтеза между гидроксидным и карбонатным соосаждением отдать предпочтение первому, так как он более удобен, быстр и прост.
5. Спекание образцов лучше проводить в диапазоне температур выше 1200°С, желательно, исходя из научных данных, 1700-2000°С.

Список использованной литературы

1. Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов. – М.: «Мир», 1967.
2. Хохлов П. Е., Барисов И. Отчет по десятидневному практикуму. Синтез сапфира $(Al,Ti)_2O_3$. – Москва. – 2002.
3. Цымбаренко Д., Синайский М. Отчет по десятидневному практикуму. Синтез сапфиров $(Ti_xAl_{1-x})_2O_3$. – Москва. – 2003.
4. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ.- М.: МГУ,-1976. - 232 с
5. Рентгенография. Спецпрактикум / Под. общ.ред. А.А.Кацнельсона.- М.:Изд-во Моск.ун-та, - 1986.- 240 с .
6. Физика твердого тела, 2015, том 57, вып.6. Моделирование поверхностных энергий кристаллов сапфира С.И. Бахолдин, В.Н. Маслов
7. Нечипоренко А.П., Орехова С.М., Плотникова Л.В., Глазачева Е.Н., Волкова К.В., Успенская М.В. Специализированный практикум по физико-химическим методам анализа: электронная и ИК-спектроскопия отражения, люминесцентная и рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рефрактометрия, термометрия, кинетическая рН-метрия, индикаторный метод – РЦА. Теория и практика. Часть II. Учебно-методическое пособие. – СПб.: университет ИТМО, 2016. – 181 с.
8. Thermodynamic Modeling of the Al_2O_3 – Ti_2O_3 – TiO_2 System and Its Applications to the Fe–Al–Ti–O Inclusion Diagram, In-Ho JUNG, Gunnar ERIKSSON, Ping WU and Arthur PELTON, 2009).
9. В.А.Алешин, К.М.Дунаева, А.И.Жиров и др. Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. Под. ред. Ю.Д.Третьякова – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 384 с.
10. Г. Брауэр, Ф. Вайгель, Х. Кюнль, У. Ниман, Х. Пуфф, Р. Сиверс. А. Хаас, И. Хелмбрехт, П. Эрлих. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т. 4. Пер. с нем./Под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 447 с., ил
11. Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносков. Методическая разработка к практикуму "Начала химического эксперимента". Под редакцией проф. А.В. Шевелькова. – Москва, 2008.