

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

Отчёт по десятинедельному практикуму

Плавление нитратов в собственной кристаллизационной воде и метод
растворного СВС в синтезе шпинелей состава $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$.

Выполнили: Мигович Ф.М.
Исаев А.И.
Карпов И.А.

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

Оглавление

Введение	3
Обзор литературы.....	4
Экспериментальная часть.....	6
1. Анализ прекурсоров.....	6
1.1 Некоторые замечания к подготовке прекурсоров	6
2. Синтез методом химической гомогенизации	6
3. Синтез методом плавления в собственной кристаллизационной воде.....	7
4. Синтез методом растворного СВС	8
Анализ и обсуждение результатов	10
2. Результаты анализа полученных веществ. Сравнение методик.	11
2.1. Соосаждение гидрокарбонатом натрия.....	11
2.2 Плавление в собственной кристаллизационной воде ($\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$)	13
2.3 Метод растворного СВС ($\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$).....	15
2.4 Результаты РЭМ.....	16
2.5 Результаты СДО	17
3. Выводы	17
5. Благодарности.....	19
6. Список литературы.....	19

Введение

Шпинели состава $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ — популярный объект синтеза в рамках десятидневного практикума. Методики разнятся от года к году, но общая схема остаётся постоянной: синтез проводится печным способом с предварительной гомогенизацией прекурсоров, химической или же механической. Прекурсоры часто подвергаются перекристаллизации с целью добиться стехиометрического состава, или же синтезируют.

Традиционно приоритет отдаётся химическим методам гомогенизации, якобы дающим более качественные результаты.

Нашей группой было принято решение восполнить пробел, связанный с недостаточным вниманием исследователей к такому методу подготовки прекурсоров как плавление нитратов в собственной кристаллизационной воде, а также впервые в истории десятидневного практикума применить метод СВС в растворах.

Также было принято решение испытать методику, позволяющую не перекристаллизовывать прекурсоры, а проанализировать их состав перед синтезом.

Целями настоящей работы являются:

- 1) Получение навыка лабораторной работы и обработки экспериментальных данных
- 2) Испытание методики анализа состава прекурсоров, её качественная оценка
- 3) Первое использование СВС-технологии в рамках десятидневного практикума (метод СВС в растворах)
- 4) Синтез шпинелей с использованием плавления нитратов в собственной кристаллизационной воде, анализ качества полученных образцов
- 5) Качественное сравнение использованных методик синтеза и гомогенизации

Обзор литературы

Минералы группы шпинели рассматриваются как двойные оксиды $RO_3 \cdot RO$. В этой группе широко представлены изоморфные смеси.

В качестве металлов, замещающих друг друга в растворах замещения, фигурируют Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} . Двухвалентные катионы с большими ионными радиусами, а также одновалентные катионы в составе минералов этой группы не участвуют.

Большая часть этих минералов кристаллизуется в кубической сингонии, образуя преимущественно октаэдрические кристаллы.

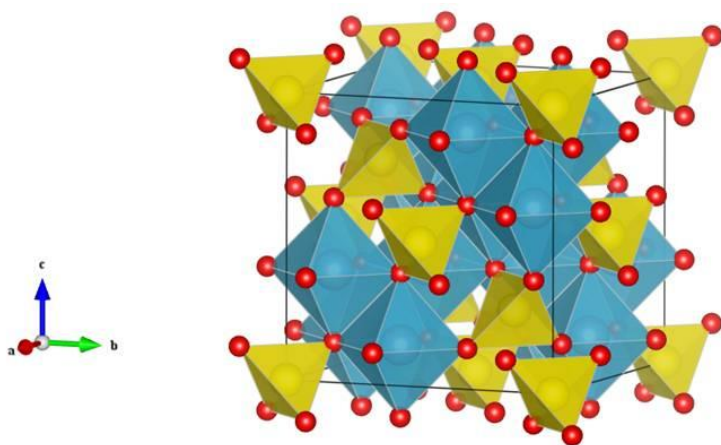


Рисунок 1

Кристаллическая структура минералов группы шпинели имеет довольно сложный вид. Кислородные ионы плотно упакованы в плоскостях, параллельных граням октаэдра. Двухвалентные катионы окружены четырьмя ионами кислорода в тетраэдрическом расположении, в то время как трехвалентные катионы 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 тетраэдров и октаэдров, причем каждая вершина является общей для одного тетраэдра и трех октаэдров.

Минералы этой группы отличаются высокой устойчивостью к действию кислот и щелочей, выветриванию. Образуются при высоких температурах и давлениях.

Собственно шпинелью называется вещество состава $MgAl_2O_4$. Точное происхождение названия неизвестно. Соединение широко применяется в ювелирном деле и промышленности. Представляет интерес в изготовлении огнеупоров и керамики самого разного функционала.

Методов синтеза шпинели и твёрдых растворов замещения на её основе существует великое множество. Самый очевидный способ - сплавление оксидов требуемых металлов. Но в лабораторной практике такой подход следует считать неудачным – для достижения удовлетворительной скорости реакции требуются большие энергетические затраты.

Именно с целью снижения этих затрат (в частности, понижения температуры и времени печного синтеза при той же степени кристалличности) используются различные методы гомогенизации смеси прекурсоров. Чаще всего хорошие результаты показывает метод соосаждения ионов металлов из раствора, но стандартная температура печного обжига для этой методики составляет всё те же 1200°C.

Таким образом, до сих пор актуальна задача поиска не энергоёмких способов синтеза шпинели и материалов на её основе. В рамках десятинедельного практикума, по нашим данным, эта проблема широко не развивалась. В частности, синтез шпинелей в целом идёт по одной и той же методике в течение почти 20 лет. Заслуживает внимания работа Манойлова и Постолита [5] - в этой работе был использован золь-гель метод для синтеза лантано-цезиевых ферритов. Метод показал неплохие результаты и был признан авторами наилучшим. Также интересна работа [7] и так называемый «бумажный синтез».

Незаслуженно мало внимания уделяется методу плавления кристаллогидратов в собственной кристаллизационной воде. Авторы, применяющие данный метод, зачастую (по нашим данным – почти всегда) используют с этой целью шениты, в результате чего в большинстве случаев результаты таких синтезов оказываются менее качественными, чем полученные с использованием химических методов гомогенизации. У ряда авторов ([4] и многие другие) результаты напротив, оказывались лучше, чем при соосаждении образцов. К сожалению, в ранних работах не представлены результаты РФА, что затрудняет сравнение результативности тех методов с нашим. Авторы «успешных» работ подчёркивают, что шениты – не идеальные прекурсоры для такого синтеза, так как возникает проблем загрязнения образца. Заметим также, что в работе [6] применение шенитов дало плохой результат даже при прокаливании на 1200. В целом использование шенитов и этого метода гомогенизации одновременно по большей части даёт худшие результаты, чем соосаждение.

Заметим, что использовать в качестве прекурсоров нитраты никто не пытался, за исключением работы [8], хотя налицо ряд преимуществ по сравнению с шенитами. В частности, нитраты легче разложить, нет необходимости удалять серу на воздушной горелке и т.д. Таким образом, в работах, посвящённых синтезу шпинели, наблюдается повсеместное использование шенитов, при том, что нитраты не использовал толком ещё никто.

Также следует подчеркнуть, что ни в одной из работ не были ни упомянуты, ни задействованы такие методы синтеза, как СВС порошков и СВС в растворе, между

тем как они созданы для синтеза оксидных систем и связаны с огромным выигрышем в энергии, так как опускается стадия печного синтеза.

Таким образом, по результатам обзора работ предыдущих лет можно смело утверждать, что в методах синтеза существуют как минимум две лакуны, которые наша группа дерзнула попробовать заполнить.

Экспериментальная часть.

1. Анализ прекурсоров.

В качестве прекурсоров для синтеза были выбраны нитраты никеля, алюминия и магния, имевшиеся в практикуме в достаточном количестве. Выбор был обусловлен необходимостью присутствия нитрат-анионов для метода растворного СВС и относительной лёгкостью их удаления из осадка при синтезе методом гидрокарбонатного соосаждения. Также, как сказано выше, мы полагаем, что нитраты лучше подходят для метода плавления кристаллогидратов, чем шениты.

С целью установления состава кристаллогидратов нами была проведена серия опытов по следующей методике.

На миллиметровой бумаге по были построены графики зависимости плотности водных растворов исходных веществ. Навеска кристаллогидрата растворялась в 50 мл воды. Плотность замерялась ареометром, после чего по графику определялась массовая доля соли в растворе и путём несложных математических преобразований находилось число молекул кристаллизационной воды:

$$m_{\text{безв.}} = (m_{\text{крист.}} + 50) \cdot \omega$$

$$m_{\text{воды}} = m_{\text{крист.}} - m_{\text{безв.}}$$

$$v_{\text{безв.}} : v_{\text{воды}} = m_{\text{безв.}}/M_{\text{безв.}} : m_{\text{воды}}/M_{\text{воды}} \quad \text{Привести к 1 моль безводной соли.}$$

1.1 Некоторые замечания к подготовке прекурсоров

Методика выше имеет несколько существенных недостатков, один из которых - необходимость хранить требуемое количество промеренного реактива отдельно от общей банки, которая расходуется очень быстро. В результате непредвиденного исчезновения реактива, для синтезов 2б, 3б, 4а,б, был использован всё-таки перекристаллизованный нами нитрат никеля.

2. Синтез методом химической гомогенизации

Этим методом были получены вещества состава $\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Вещество	Масса, г
----------	----------

$Mg_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$	10 - расчётная
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6,26H_2O$	3,08
$Ni(NO_3)_2 \cdot 7,75 H_2O$	15,208
$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$	44,25
$NaHCO_3$	47,6

Таблица 1

Вещество	Масса, г
$Mg_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$	2 - расчётная
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6,26H_2O$	2,798
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	0,826
$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$	10,07
$(NH_2)_2CO$	9,11
$NaHCO_3$	11,5

Таблица 2

а) $Mg_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$

Синтез проводили по методике, описанной в источнике [3]. В горячий раствор исходных солей по каплям добавляли раствор гидрокарбоната натрия, взятого с 20% избытком. Выпавший бирюзовый осадок фильтровали под пониженным давлением на воронке Бюхнера с бумажным фильтром. Осадок многократно промывали водой до отрицательной пробы на CO_3^{2-} (р-р $CaCl_2$). Затем прокаливали его в фарфоровом тигле на газовой горелке, повторяя цикл перетираание-прокаливание до тех пор, пока смесь прекурсоров не перешла в состояние тёмно-серого порошка и не перестала изменять свой объём. После этого одна партия вещества была отправлена на отжиг при 900°C, другая - при 1200°C.

б) $Mg_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$

Синтез проводился по методике, описанной выше, с небольшими отличиями. Прокаливание велось не в фарфоровом, а в алундовом тигле. Кроме того, образец, отданный на отжиг при 900°C, был предварительно спрессован в таблетку.

3. Синтез методом плавления в собственной кристаллизационной воде.

Этим методом были синтезированы шпинели состава $Mg_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$ и $Mg_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$.

а) $Mg_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$

Вещество	Масса, г
$Mg_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$	2 - расчётная
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6,26H_2O$	≈2.02
$Ni(NO_3)_2 \cdot 7,75 H_2O$	1,488

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	9,6
---	-----

Таблица 3

По результатам первого синтеза был сделан вывод, что для анализа достаточно не 5-10 г целевого вещества, а около 2. Поэтому был выполнен перерасчёт на 2 грамма.

Смесь реагентов помещалась в фарфоровый тигель. За время хранения смеси в стакане часть вещества приросла к стенкам, и в тигель переносилась путём смывания дистиллятом. Последнего было взято избыточное количество, поэтому, строго говоря, шло не плавление в кристаллизационной воде, а растворение в дистилляте и последующее упаривание.

Смесь выпаривалась до образования сухой корки желтоватого цвета. После измельчения в ступке нагреваемый порошок начал выделять NO_2 . Цикл прокаливание-перетирание продолжали до тех пор, пока не перестал выделяться газ (отсутствие газа фиксировали визуально и влажной индикаторной бумагой). Полученное вещество спрессовали в таблетки и отправили в алундовых тиглях на отжиг при 900°C и 1200°C .

б) $\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$

Вещество	Масса, г
$\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	10 - расчётная
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6,26\text{H}_2\text{O}$	6,394(5)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	10,698
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	45,975

Таблица 4

Кристаллогидраты нитратов магния и алюминия были загружены в стакан до перерасчёта, поэтому изменить количества веществ в данном случае было невозможно. Предварительно засыпанная смесь кристаллогидратов переносилась в фарфоровый тигель и нагревалась на пламени горелки. После расплавления твёрдых веществ и образования зелёного расплава было оставшееся на стакане вещество было опять же в воде перенесено тигель, после чего раствор был выпарен и было проведено несколько циклов перетирания-прокаливания. Порошок перенесли в алундовый тигель, а перед загрузкой в печь дополнительно прокалили около 10-ти минут. Отжиг вели при 900°C и 1200°C . Образец на 1200°C предварительно спрессовали в таблетку.

4. Синтез методом растворного СВС

Вещество	Масса, г
----------	----------

$Mg_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$	2 - расчётная
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6,26H_2O$	2,798
$Ni(NO_3)_2 \cdot 7,75 H_2O$	0,778
$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$	10,05
$(NH_2)_2CO$	9,11

Таблица 5

Синтез планировали провести по методике, применявшейся в СГТУ [2]. Ряд технических затруднений привёл к тому, что итоговая методика кардинально отличается от задуманной.

Смесь исходных веществ растворяли в избытке воды в стакане, после чего упаривали раствор на магнитной мешалке. По достижении объёма, помещающегося в большой алундовый тигель, раствор слили в тигель и продолжили упаривать под тягой на магнитной мешалке, застеленной алюминиевой фольгой. Постепенно повышали температуру, поддерживая раствор в состоянии кипения. По достижении 400°C раствор перестал активно кипеть, несмотря на дальнейшее повышение температуры. Спустя 10-20 минут кипение возобновилось, причём интенсивность его не зависела (визуально) от температуры, хотя её изменяли в интервале от 300-400°C. После этого над раствором начали продувать воздух, что сильно ускорило процесс испарения, но ожидаемого воспламенения не происходило. Отобранные сгустки геля (раствор находится в жидком состоянии только при температуре более, чем 300°C) на фольге обугливались по мере обдувания воздухом, но пламени не возникало. Синтез остановили.

Неудача – следствие ошибки при расчёте количества восстановителя, взятого в количестве 40% по массе, в то время как нитратов в системе было больше, чем у источника [2], и восстановителя требовалось приблизительно в 1,5 раза больше.

В остывший тигель было досыпано 18,04 г глицина из расчёта 6 молекул на ион металла. Раствор опять не загорелся, уже вследствие передозировки восстановителя. Содержимое тигля расплавилось, потом, по мере обдувания воздухом, стало сгущаться. Началось активное газовыделение. Отобранные сгустки геля на фольге окрашивались оранжевым, обугливались, дымили, но не горели. Было принято решение продолжить синтез на газовой горелке.

При прокаливании газов выделялось очень много, вещество увеличилось в объёме по меньшей мере в пять раз и частично вываливалось из тигля. Когда вся смесь перешла в состояние, напоминающее вспененный уголь, её несколько раз перетёрли с последующим прокаливанием. Когда вещество приняло вид однородного чёрного порошка и перестало увеличиваться в объёме, часть его была сразу же отправлена на РФА, а часть - на отжиг при 900°C и 1200°C. Следует отметить, что полученный чёрный порошок уже горел самостоятельно, но недолго - 2-3 секунды после отстранения горелки. Полученные лазурного цвета образцы были отправлены на

РФА.

Анализ и обсуждение результатов

1. Результаты анализа состава прекурсоров

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$				
Номер опыта	Масса навески, г	Плотность р-ра, г/мл	Число воды	Итого
1	10,405	1,073	6,54	6,26
2	5,82	1,035	9,66 (промах)	
3	6,649	1,047	6,99	
4	4,346	1,031	5,26	

Таблица 6

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$				
Номер опыта	Масса навески, г	Плотность р-ра, г/мл	Число воды	Итого
1	3,138	1,027	7,74	7,75
2	2,214	1,024	4,2 (порошок)	
3	2,161	1,018	7,9	
4	3,233	1,028	7,62	

Таблица 7

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$				
Номер опыта	Масса навески, г	Плотность р-ра, г/мл	Число воды	Итого
1	-	-	10,34	9
2	-	-	10,26	
3	-	-	9	

Таблица 8

Для нитратов магния и никеля число воды находилось как среднее арифметическое от экспериментальных значений. В обоих случаях одно из значений не учитывалось. В случае с магнием, 9,66 - сильно завышенный результат, связан с попавшим в навеску куском пластика от банки с реактивом. В случае с никелем реактив сросся в твёрдое тёмно-зелёное месиво. Значение 4,2 было отброшено, так как эту

навеску брали из остатков порошка, покрывавшего вещество в банке. В силу малого количества порошка было принято решение использовать в синтезах “сросшееся” вещество, тем более, что его состав отличался завидным постоянством, судя по таблице 2.

Данные по алюминию, к сожалению, утрачены, сохранились только числа воды. Экспериментатор уверяет, что в первых двух опытах было просыпано вещество после взвешивания, а в третьем всё прошло идеально. В силу нехватки времени четвертую пробу сделать не смогли и приняли число воды за 9, несмотря на риск получить погрешность в составе. Руководствовались устойчивостью нонагидрата нитрата алюминия на воздухе.

Преимущества	Недостатки
1) Методика универсальна, не требует подбора индивидуальных условий для каждого вещества, как в случае с перекристаллизацией. 2) Методика не требует точного расчёта количества вещества на весь практикум - достаточно одной серии измерений на банку. 3) Метод при должной сноровке крайне быстрый по сравнению с перекристаллизацией.	1) Методика сопряжена с достаточно высоким уровнем потерь вещества на анализ, сопоставимым с потерями при очистке методом перекристаллизации. 2) Промеренная банка может быть израсходована за неделю, поэтому пункт 2 в соседнем столбце спорный. 3) Методика требовательна к точности построения графика зависимости плотности от массовой доли вещ-ва в растворе, а также к точности навесок и числу измерений. Единственного опыта явно недостаточно, о чём свидетельствуют таблицы 1 и 2. 4) Методика хороша для чистых реактивов. В случае сильных загрязнений теряет смысл.

Таблица 9

Потери на анализ в принципе можно сократить, сохраняя исследуемый раствор и перекристаллизуя при случае.

2. Результаты анализа полученных веществ. Сравнение методик.

2.1. Соосаждение гидрокарбонатом натрия

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

Результаты РФА говорят о том, что осадок не был должным образом отмыт - в образце преобладают две фазы: NiO и NaAlO_2 . Фаза шпинели присутствует в следовых количествах - пики прослеживаются, но очень слабо. На рис.2 представлена дифрактограмма для образца, отожжённого при 1200°C .

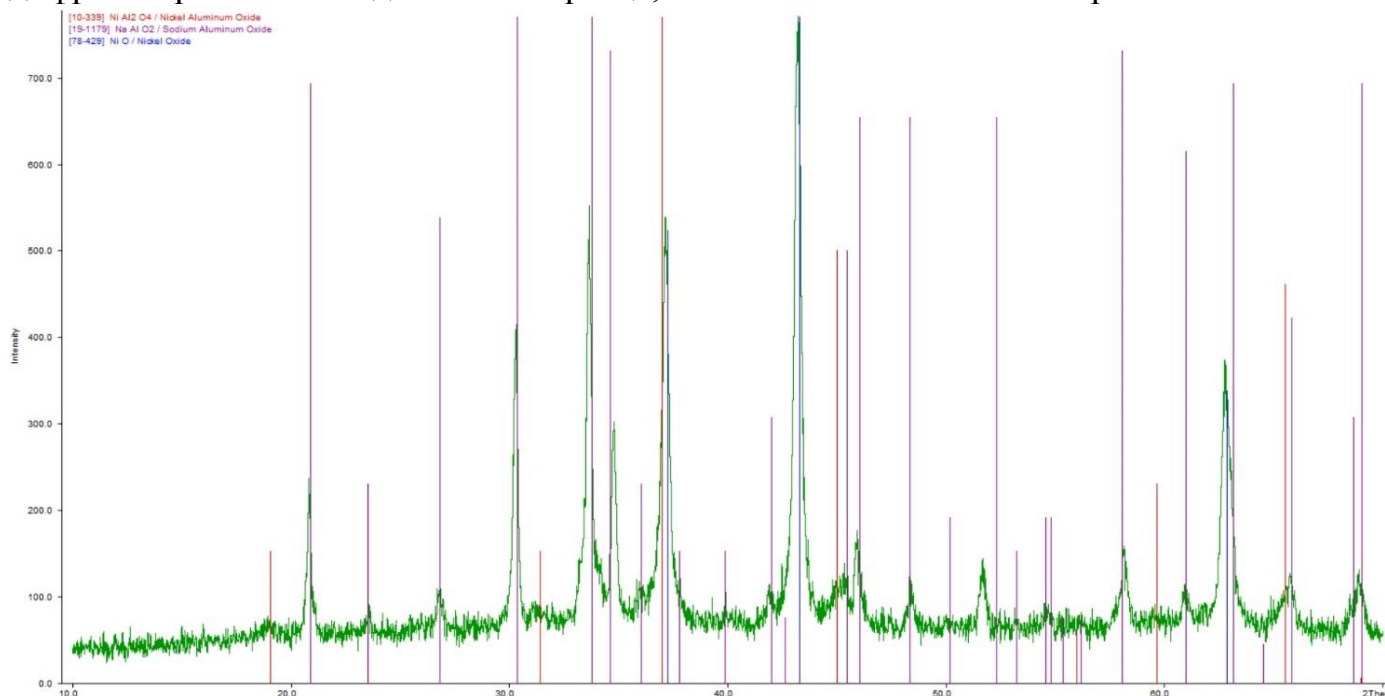


Рисунок 2

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

В этом случае осадок отмыть удалось – пиков NaAlO_2 не наблюдается, в то время как пики шпинели явно видны. Высокий фон – особенность прибора, как мы увидим далее. Наблюдаемый в районе углов 20-30 пик не был нами идентифицирован. Это примесная фаза, поскольку для соединений наших металлов таких пиков обнаружено не было. Ниже мы увидим, что дифрактограммы “СВС”-образцов имеют очень схожую структуру с изображённой на рис. 3. Это любопытный факт, интересны одинаковая форма аморфного гало и стабильное положение не идентифицированного пика. В обоих методах была получена схожая структура с одинаковой степенью кристаллизации. Но присутствие одинаковых примесей вызывает сомнения, разве что нам так «повезло» с тиглями. Для данного образца предположено наличие примеси NiZnO_2 .

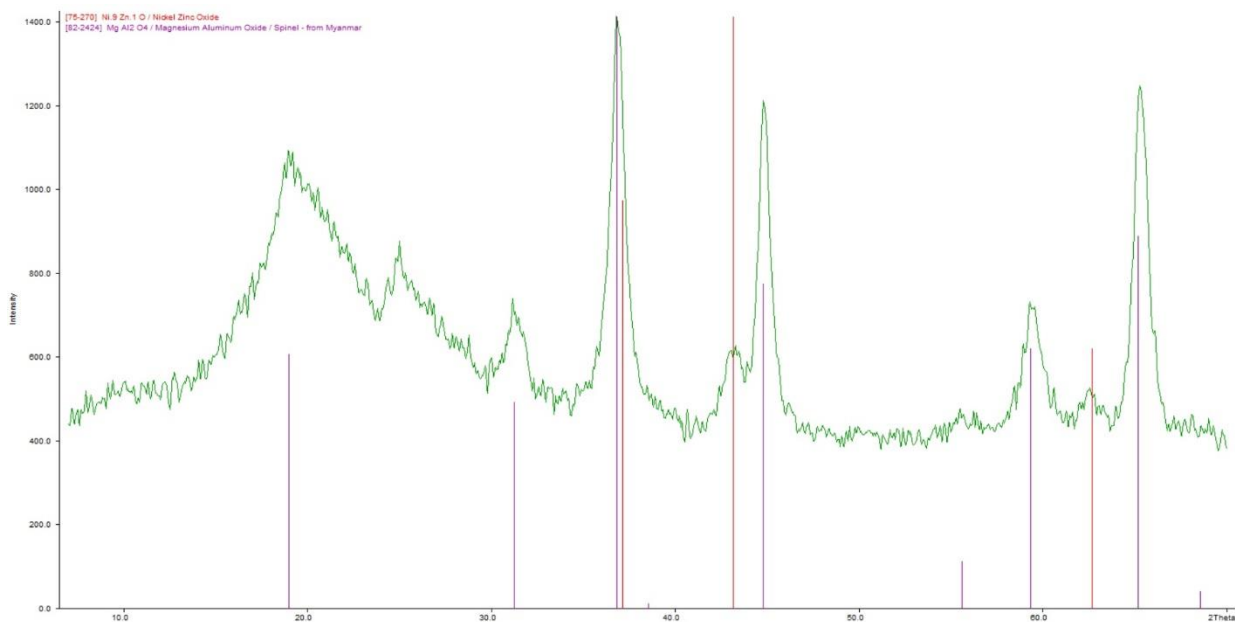


Рисунок 3. $Mg_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$

Итог:

Требуется более тщательное промывание осадка, чем проведённое нами. Отсутствие карбонат-анионов в фильтрате не всегда служит доказательством того, что все ионы натрия были удалены из осадка. Методика показала себя плохо.

2.2 Плавление в собственной кристаллизационной воде ($Mg_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$ и $Mg_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$)

Результаты РФА говорят о том, что в обоих случаях получен однофазный образец со структурой шпинели. Для образца состава $Mg_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$ в дифрактограмме присутствуют также примесные пики соединений никеля с цинком. Но это, скорее, является результатом использования неочищенных тиглей - в прошлом году система, содержащая Ni, синтезировалась. Пики довольно широки, что характерно для всех наших образцов. Это свидетельствует о малом размере кристаллитов. Вероятнее всего, излишняя ширина связана с нарушениями в синтезе (добавление воды). При соблюдении методики пики должны быть уже. Следует заметить отсутствие следов аморфного гало – образец закристаллизовался лучше, чем образцы, полученные с использованием соосаждения.

Для образцов были найдены параметры решётки, и посчитан их состав в предположении, что закон Вегарда выполняется. В качестве примера приведены дифрактограммы образца $Mg_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$.

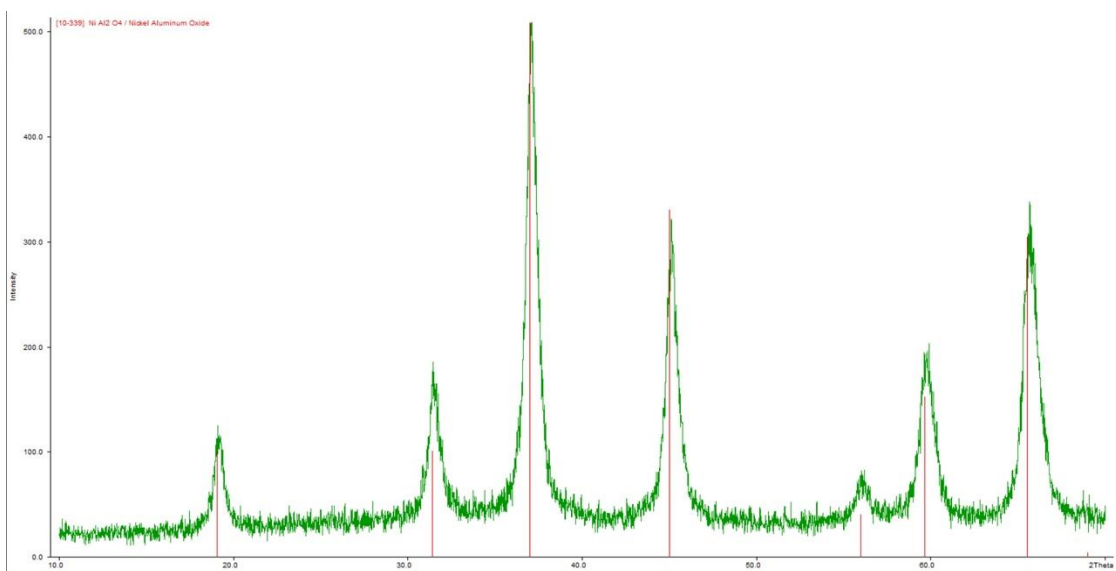


Рисунок 4. 1200°C

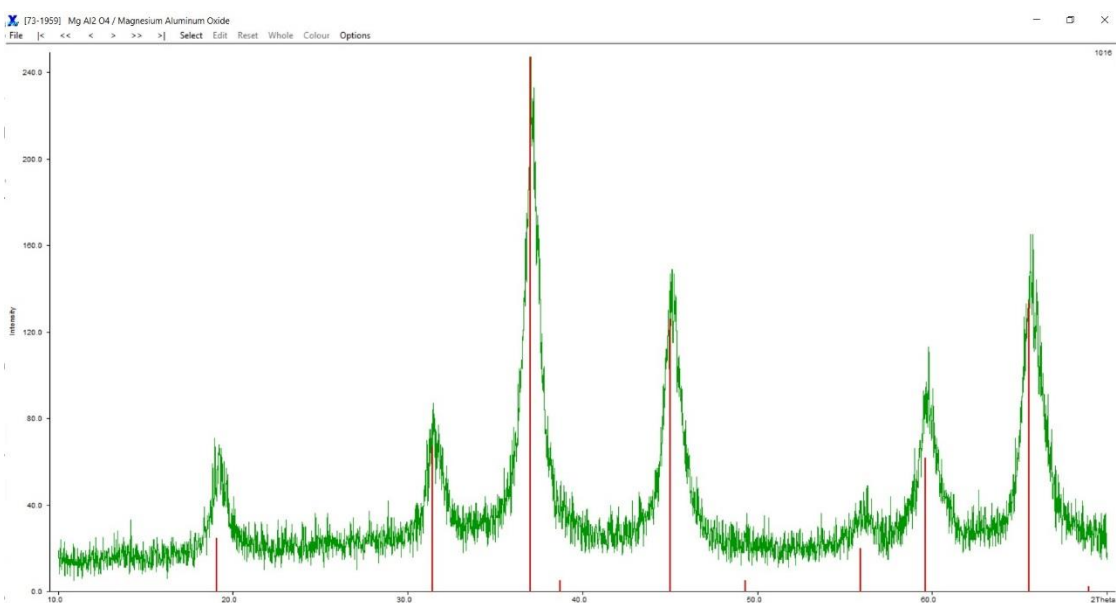


Рисунок 5. 900°C

Параметры решётки образца		Состав по Вегарду	
$\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	$\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$	$\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	$\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$
$a = 0,8055(4)$	$a = 0,80636$	$\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$	$\text{Mg}_{0,45}\text{Ni}_{0,55}\text{Al}_2\text{O}_4$

Таблица 10

Расхождения в составе означают, что в данной системе правило Вегарда количественно не выполняется. Некоторые источники указывают на необходимость принимать в расчёт не только ионный радиус, но и коэффициент сжимаемости атомов, чтобы оценивать применимость правила Вегарда.

Итог:

Методика показала себя хорошо - посторонних фаз в образце не обнаружено, синтезирована именно структура шпинели. В одном из случаев наблюдаются примеси, отнесённые к загрязнениям тигля. Методика проста в исполнении и занимает мало времени. Из минусов – большая ширина пиков свидетельствует о малом размере кристаллитов. Но структура образовалась даже при 900°C, что говорит в пользу метода.

2.3 Метод растворного СВС ($\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$)

Дифрактограмма образца, сданного без обжига, анализу не поддаётся за отсутствием чётких пиков. Присутствует большое аморфное гало. Предположено присутствие таких соединений, как Al_4CO_4 , MgC_2O_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Структура шпинели не обнаружена.

Дифрактограмма образца, полученного при 900°C, более интересна. Яркий выраженный «холм» присутствует, как и в случае с не отожжённым образцом. Присутствуют также и ярко выраженные пики, часть из которых можно приписать структуре шпинели.

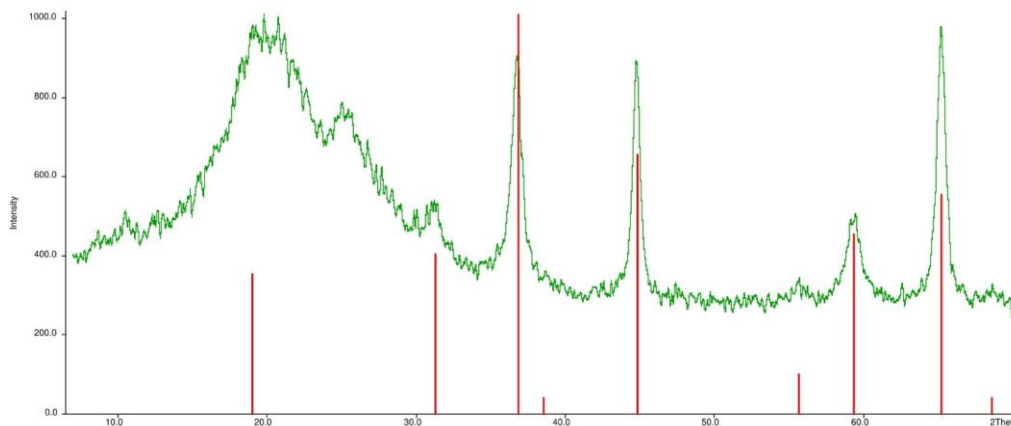


Рисунок 6

Структура образца, отожжённого при 1200, ещё лучше. Пики шпинели видны очень чётко, но вырисовывается ещё один пик, идентификации не поддающийся. Замечено существование аморфного гало в области углов 20-30. С повышением температуры отжига, пики шпинели сильно (почти в два раза) возрастают по интенсивности, «холм» трансформируется в пик шпинели и неизвестный пик, причём интенсивность «холма» не меняется.

Примечательна скачкообразная форма неизвестного пика и его положение. Если это не какая-то ошибка прибора, то структура образцов, полученных «передозировкой восстановителя» схожа со структурой, полученной путём соосаждения. Иными

словами, образцы, полученные нашим золь-гель методом, закристаллизовались не хуже, чем соосаждённые.

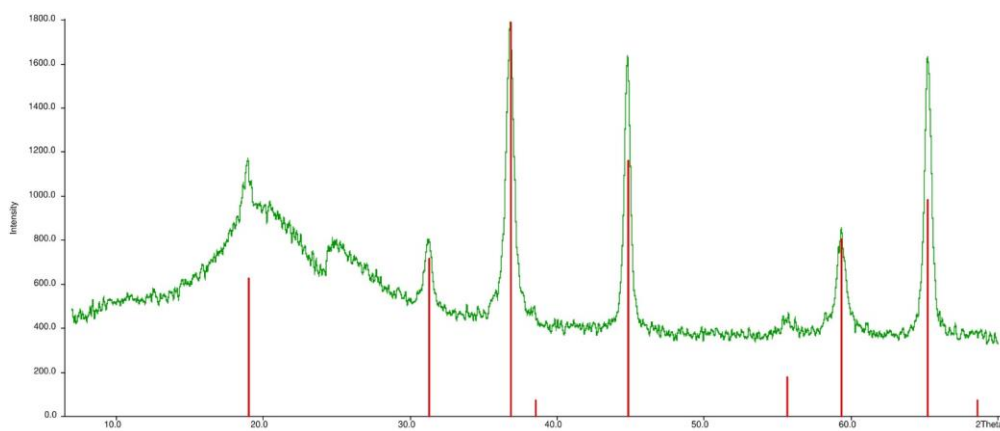


Рисунок 7

Параметр решётки образца	Состав по Вегарду
$Mg_{0.8}Ni_{0.2}Al_2O_4$	$Mg_{0.8}Ni_{0.2}Al_2O_4$
$a = 0,80668$	$Mg_{0.46}Ni_{0.54}Al_2O_4$

Таблица 11

2.4 Результаты РЭМ

Часть образцов (2б, 4) прошла растровую электронную микроскопию. Общая картина следующая:

- 1) У образцов, полученных при 1200°C, агломератов больше, и они крупнее, чем у образцов, полученных при 900°C. Спекание произошло гораздо качественнее. Прессование в таблетку способствует спеканию образцов.
- 2) Спекание образцов, приготовленных “СВС-методом”, даёт в целом мелкие агломераты с размером, не сильно зависящим от температуры обжига. Структура агломератов пористая, похожа на кораллы. Мы полагаем, что это, как и малый размер частиц, было вызвано высоким уровнем газовыделения в процессе печного синтеза.

Представляет интерес пористая структура полученных образцов. Интересен тот факт, что фаза шпинели всё же синтезировалась, хотя степень кристаллизации низкая – имеется гало. Таким образом, можно предположить, что использованный нами метод «передозировки восстановителя» имеет некоторые зачаточные черты метода синтеза катализаторов. Следует установить оптимальное соотношение окислитель/восстановитель, тогда можно будет судить об эффективности метода.

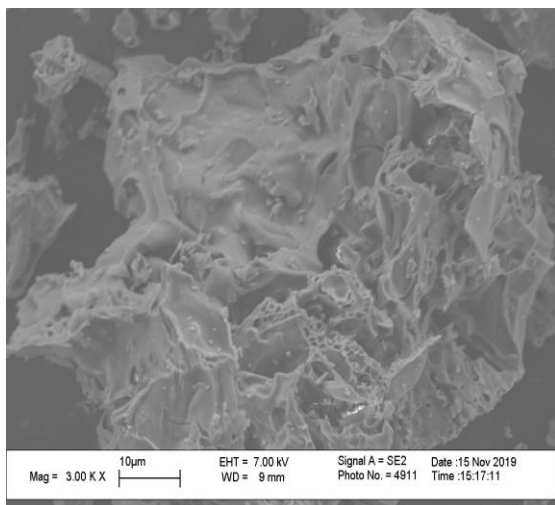


Рисунок 8. 'CVC'-образец

2.5 Результаты СДО.

Для большей части образцов была проведена спектроскопия диффузного отражения. На данном графике можно увидеть графики СДО всех исследованных нами образцов. Выделяются образцы 9KIM1 и 2KIM1, графики которых не сходятся с другими. В отличие от остальных образцов, имеющих пики с длиной волны 593 и 638 нм, отвечающие голубому и зелено-голубому цвету соответственно, а также один пик в ультрафиолетовой области (что интересно), первые образцы имеют еще по пику при 417 нм и 725 нм, соответственно желто-зеленый и голубо-зеленый, что дополнительно подтверждает там нахождение неотмытого натрия в виде алюминатов. Для других образцов графики сходятся, с небольшими, на 3-5 нм, отклонениями в цвете, связанными с изменением концентрации хромофора. Заметим, что образец 2SKIM4 (CVC, 1200°C) имеет схожие характеристики с образцами KIM2 и KIM3 (3а, 3б соответственно).

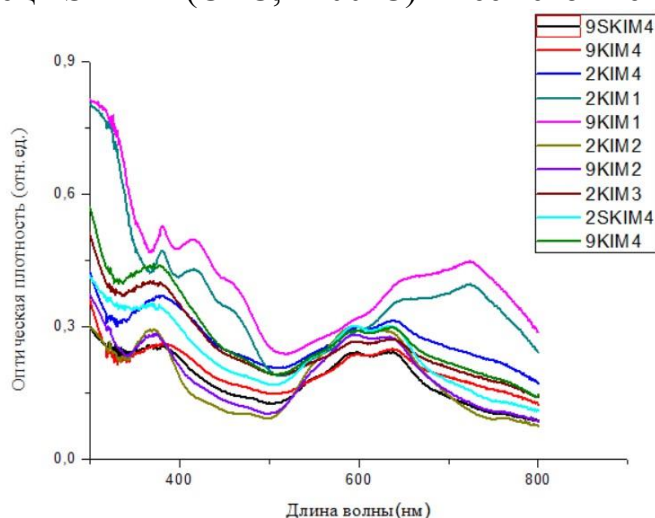


Рисунок 9

KIM3 (3а, 3б соответственно).

3. Выводы

1) Предложенная методика анализа состава исходных кристаллогидратов имеет ряд преимуществ, таких как скорость и простота, но её количественная точность вызывает сомнения. Требуются дополнительные исследования на предмет сходимости рассчитанного и реального составов образцов.

2)Методика гидрокарбонатного соосаждения требует очень аккуратного вымывания натрия из смеси прекурсоров, особенно в тех случаях, когда магния в образце мало. В последнем случае невымытый натрий реагирует с алюминием, структура шпинели не образуется, и никель получается в виде оксида.

3)Методика плавления смеси исходных кристаллогидратов в собственной кристаллизационной воде даёт хорошую степень гомогенизации реагентов (область состава $Ni_{0,4} - 0,6$), даже при добавлении в исходную смесь воды. Данная методика вполне конкурентна с соосаждением как скоростная и очень простая.

4)Попытка использовать метод растворного СВС в рамках десятидневного практикума предпринималась впервые, поэтому прошла неудачно. Рекомендуем развивать это направление.

5)Реализованная нами методика “передозировки восстановителя” неожиданно показала сносные результаты. Рекомендуется продолжить исследования в этом направлении, чтобы добиться полного контроля над процессом и проверить, имеет ли он практический смысл.

6) В синтезированных нами системах правило Вегарда количественно не выполняется, несмотря на близкий размер ионных радиусов Mg и Ni. Тем не менее, есть признаки того, что общий тренд изменения параметров ячейки сохраняется.

Качественное сравнение методик синтеза

Методика	Преимущества	Недостатки	Время на синтез	Ресурсы (без прекурсоров)	Вывод
1. Соосаждение гидрокарбонатом натрия	Простота.	Большие временные затраты. Трудно удалять Na^+ .	≈ 2 пркт.	$NaHCO_3$ Установка для фильтрации под пониженным давлением Газовая горелка 2 ст. на 250 мл Тигли (фарфор, алунд)	Методика годится в качестве базового варианта, но требует много времени
2. Плавление в собственной крист. воде	Приемлемая степень гомогенизации. Малое время синтеза. Нет нужды вымывать осадитель.	Выделяется NO_2 . Проблемы при хранении смеси реагентов.	≈ 1 пркт.	Тигли (фарфор, алунд) Газовая горелка Тяга!	Методика гораздо эффективнее предыдущей
3. “Метод растворного СВС”	Интересна пористость образца. В теории – отсутствие печной стадии.	В нашем случае ресурсоёмкий долгий процесс.	≈ 2 пркт.	Магнитная мешалка с подогревом Фольга Защитная труба	Неудача – следствие нескольких ошибок. Нужны по-

				Восстановитель Газовая горелка Тигли алундовые (большой и 2 мелких) Ст на 250 мл.	вторные синтезы.
--	--	--	--	--	---------------------

Таблица 12

Результаты:

- 1) Опробована методика анализа состава прекурсоров, выявлены её плюсы и минусы.
- 2) Показано, что синтез шпинели из нитратов с использованием плавления их в собственной кристаллизационной воде даёт хорошие результаты, даже при 900°C.
- 3) Впервые сделана попытка применить СВС-технология в рамках практикума. Неудача – следствие ошибок в расчётах.
- 4) Обнаружено, что золь-гель метод с избыточным количеством растворителя позволяет получать мелкокристаллические пористые образцы, что может представлять интерес для катализа.
- 5) Проведено качественное сравнение методик, предпочтение отдано методу плавления кристаллогидратов.

5. Благодарности

Авторы работы благодарят Зимбовского Д.С.

Особая благодарность Кузнецовой Е.С., Харченко А.В. и Насриддинову А. за постоянную поддержку и готовность прийти на помощь.

6. Список литературы

- [1] Бетехтин А.Г. 'Курс минералогии' - Москва: Государственное издательство геологической литературы, 1951
- [2] Новиков В.А., Фирсова И.А. 'Влияние содержания восстановителя в реакции растворного синтеза горением на параметры горения и свойства получаемых продуктов'//Современные материалы, техника и технологии-2017-№6(14)-с.93-99
- [3] Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносков 'Методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента»'-Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова-2007
- [4] Ярополов Ю, Липатов А. 'Синтез шпинелей $Co_xZn_{(1-x)}Al_2O_4$ ' – ФНМ МГУ, Отчёты студентов 1 курса ФНМ по задачам 10-ти недельного практикума-2002
- [5] Манойлов А.И., Постолит И.А. 'Синтез ферритов состава $La_xSr_{(1-x)}FeO_3$ ' - ФНМ МГУ, Отчёты студентов 1 курса ФНМ по задачам 10-ти недельного практикума-2013

[6] Овсянников Р., Паламарчук Д. 'Синтез сложного оксида типа $Ni_xMg_{(1-x)}Al_2O_4$ и исследование изменения свойств этой системы в зависимости от параметра x ' - ФНМ МГУ, Отчёты студентов 1 курса ФНМ по задачам 10-ти недельного практикума-2002

[7] Кушнир А.Е, Пыхова А.Д. 'Синтез шпинелей состава: $LiAl_{(5-x)}Cr_xO_8$, $Li_{(1-x)}Al_{(5-x)}Ni_{2x}O_8$, $Li_{(1-x)}Al_{(5-x)}Ni_xO_8$, $Li_{(1-x)}Al_{(5-x)}Co_{2x}O_8$, $LiAl_{(5-x)}Co_xO_8$, $LiAl_{(5-x)}Mn_xO_8$ ' -ФНМ МГУ, Отчёты студентов 1 курса ФНМ по задачам 10-ти недельного практикума-2007

[8] Иванов, Козлов 'Синтез и исследование замещённых шпинелей $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$, $ZnAl_{(2-x)}Cr_xO_4$ и системы сложных оксидов $ZnO-NiO$ ' -ФНМ МГУ, Отчёты студентов 1 курса ФНМ по задачам 10-ти недельного практикума-2017

[9] Неорганическая химия: В 3 т./под ред. Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: учебник для студ. высш. учеб. Заведений/ М.Е. Тамм, Ю.Д. Третьяков – 2-е изд., испр. – М.:Издательский центр «Академия», 2008 – 117 стр.