

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятидневному практикуму:

Синтез и исследование свойств системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Работу выполнили студенты 1 курса:  
Крот Анна, Пьянкова Ольга

Руководители:  
Харченко А.В.  
Григорьева А.В.  
Ларионов Д.С.  
Глазкова Я.С.

Москва, 2019

## Оглавление

<i>Введение</i> .....	3
<i>Теоретическая часть</i> .....	4
1. Свойства оксида алюминия .....	4
2. Свойства оксида хрома(III).....	6
<i>Экспериментальная часть</i> .....	7
1. Механическая гомогенизация .....	8
2. Метод соосаждения гидроксидов.....	8
<i>Обработка результатов</i> .....	10
<i>Заключение</i> .....	17
<i>Благодарности</i> .....	18
<i>Список литературы:</i> .....	19

## Введение

Для выполнения задачи десятидневного практикума нами была выбрана система оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

**Целью своей работы** мы видели в первую очередь освоение навыков планирования эксперимента и изучение важнейшего в неорганической химии метода анализа – РФА, а также следующие практические задачи:

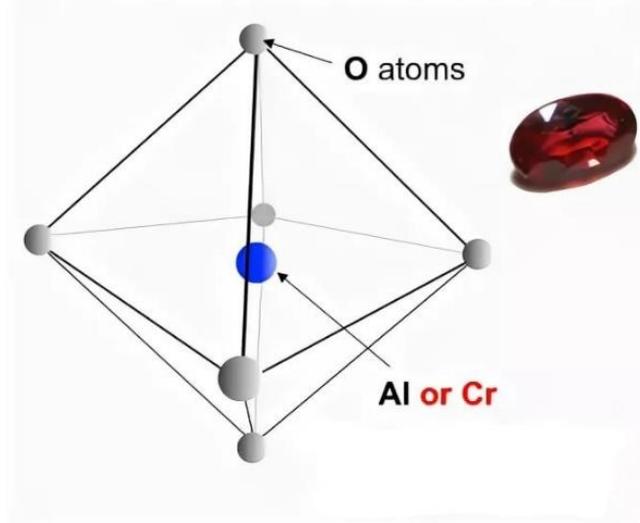
1. Различными способами синтезировать системы оксидов с  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  мольным содержанием хрома 0,01; 0,05; 0,1; 0,4; 0,8
2. Провести анализ фазового состава
3. Проследить изменения свойств системы при изменении температуры отжига, метода синтеза, мольного соотношения алюминия и хрома

Твердые растворы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  нашли свое применение в качестве огнеупорных материалов. Растворы с высоким содержанием оксида алюминия могут быть использованы в качестве сырья для производства подкладочных материалов для плавильных печей. При относительно небольшом содержании хрома материал имеет розовый цвет и носит название рубин. Рубин широко используется для изготовления твердотельных лазеров, в ювелирном деле, часовой промышленности.

## Теоретическая часть

$\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  представляют собой высокостабильные изоструктурные кристаллические вещества со структурой корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Ионы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку, пустоты в которой статистически заполняются атомами хрома и алюминия.

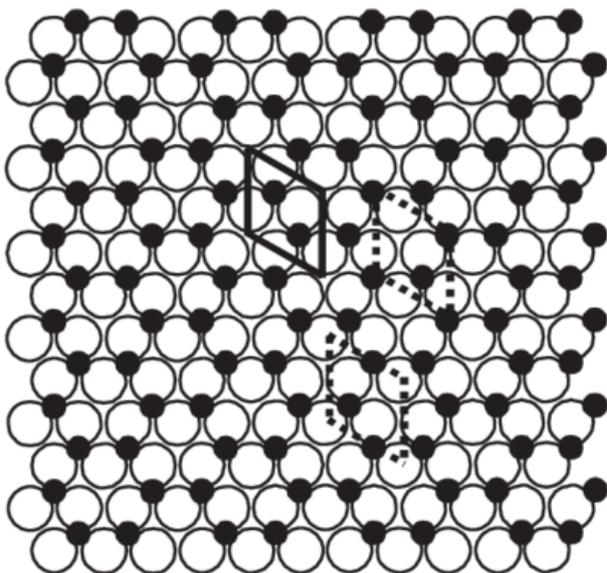
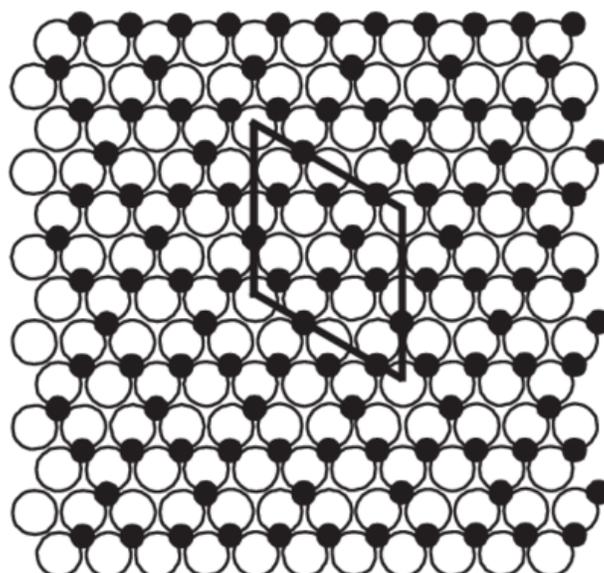
### $\text{Al}_2\text{O}_3$ :Corundum Crystal Structure



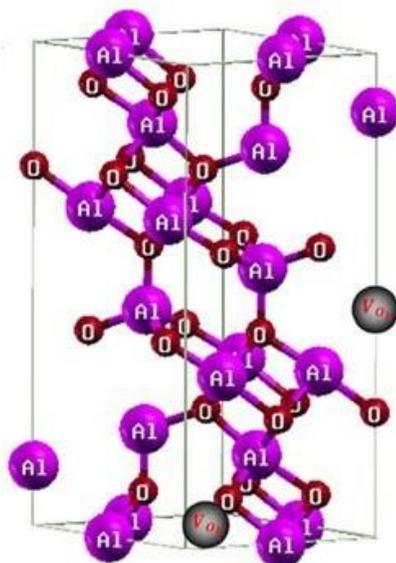
### 1. Свойства оксида алюминия

$\text{Al}_2\text{O}_3$  представляет собой бесцветные тугоплавкие кристаллы,  $T_{\text{пл.}}=2045^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип.}}=2980^\circ\text{C}$ .  $\Delta H_f^\circ=-1675,7$  кДж/моль. Существует несколько модификаций оксида алюминия, но термодинамической стабильностью обладает только  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Остальные модификации при достижении некоторой температуры переходят в  $\alpha$ -модификацию(корунд).

*Корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )* – белый порошок,  $d=4$  г/см<sup>3</sup>. Химически инертен, растворяется лишь в расплавленных щелочах. Кристаллическая структура корунда – двухслойная плотнейшая шаровая упаковка атомов кислорода, октаэдрические пустоты которой заполнены атомами алюминия. Расстояние Al-O практически одинаково во всем кристалле и составляет примерно 0,185 нм. Ввиду того, что только альфа модификация оксида алюминия является единственной, представленной в природе, корунд можно получить из природных бокситов, рубинов, сапфиров и др. Синтетически корунд получают разложением алюмоаммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при  $T=1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ , или при термическом превращении других форм в  $\alpha$ .

a)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ b)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – другая кристаллическая модификация оксида с тетрагональной решеткой, которую иногда рассматривают как дефектную структуру шпинели за счет дефицита катионов. Она обладает меньшей плотностью ( $d=3,5$  г/см<sup>3</sup>) и более химически активна – растворяется как в щелочах, так и в кислотах. В природе не встречается, в лабораторных условиях образуется при дегидратации  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  при температурах ниже 400°C. В интервале температур, близком к 1000°C (точное значение зависит от природы прекурсора  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), переходит в  $\alpha$ -форму.



Существуют также и другие модификации ( $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.), но они менее устойчивы, встречаются реже и обладают очень узкой областью применения.

Области применения оксида алюминия:

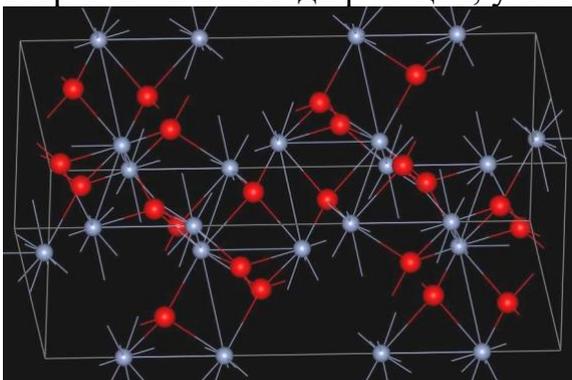
- *Корунд*, вследствие своей высокой термодинамической стабильности, используется в качестве высокотемпературных инертных волокон, для

создания химически и термически стойких фильтров, в космической промышленности.

- *Алунд* (сильно прокаленный оксид алюминия) применяется для производства тиглей и огнеупорных материалов.
- *Нанодисперсный  $\gamma$ - $Al_2O_3$*  применяется для создания плотной нанокерамики с низкой температурой спекания, при создании подложек микросхем.  $\gamma$ -модификация нашла свое применение в качестве катализатора/носителя катализатора, в нефтехимии, в качестве основного компонента для получения кристаллов YAG-лазеров, для получения искусственных драгоценных камней и др.

## 2. Свойства оксида хрома(III)

$Cr_2O_3$  - твёрдый тугоплавкий порошок зелёного цвета.  $T_{пл}=2435\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип}=4000\text{ }^\circ\text{C}$ .  $\Delta H_f^\circ=-1128\text{ кДж/моль}$ .  $Cr_2O_3$  имеет структуру типа корунда ( $\alpha$ -форма). Его цвет меняется от светло-зеленого у тонкодисперсного материала до темно-зеленого у больших кристаллов. При нагревании зелёный цвет переходит в коричневый. Существуют аморфный  $Cr_2O_3$ , а также метастабильная кубическая  $\gamma$ -форма со структурой типа шпинели коричневого цвета. Существует также тетрагональная модификация, устойчивая выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .



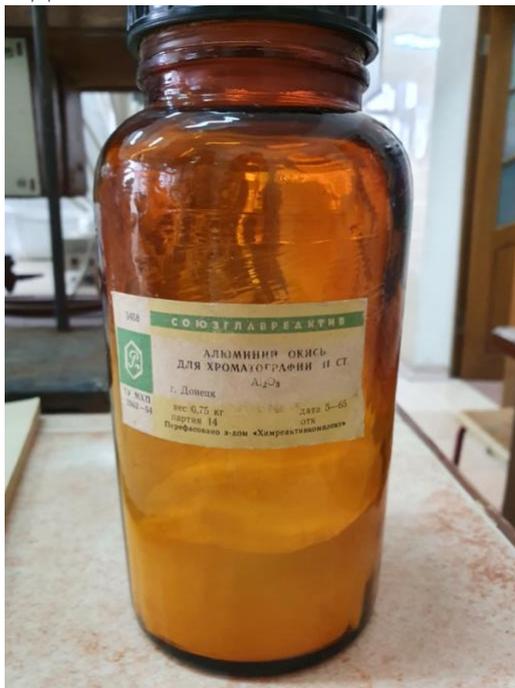
Области применения  $Cr_2O_3$ :

- *Пигментная* - в лакокрасочной промышленности для изготовления грунтовок, красок и эмалей (в том числе термостойких), а также для изготовления художественных и типографских красок разных типов, окраски пластмасс, стеклянных эмалей и т. д. В производстве строительных материалов в качестве пигмента;
- *Металлургия* - в металлургической промышленности для производства металлического хрома, абразивных материалов и в производстве огнеупоров;
- *Абразивная* - в часовой, приборостроительной, машиностроительной и других отраслях промышленности для полировальных процессов.

## Экспериментальная часть

Ввиду явного преимущества методов химической гомогенизации над механической, изначально планировалось провести синтез необходимого материала из квасцов. Мы собирались в первую очередь провести перекристаллизацию исходных солей (для очистки и достижения постоянного количества кристаллизационной воды), затем выпариванием получить смешанные кристаллы квасцов с заданным молярным соотношением металлов, провести разложение солей и получить конечное соединение. Однако, эта методика не была реализована ввиду возникших при синтезе хроаммонийных квасцов проблем. Нам не удалось их синтезировать, поэтому мы нашли другие методы и в итоге получили образцы двумя способами: **механической гомогенизацией** оксидов алюминия и хрома в заданном соотношении (перетирание в ступке с последующим отжигом в печи при  $T=1200^{\circ}\text{C}$ ) и **химической гомогенизацией** - соосаждением гидроксидов из раствора солей алюминия и хрома с прокаливанием на газовой горелке и последующим отжигом в печи при  $T=900^{\circ}\text{C}$  и  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Методом механической гомогенизации (перетирание оксидов) мы сделали две серии образцов: для первой использовали оксид алюминия, полученный при разложении алюмоаммонийных квасцов, для второй взяли готовый оксид алюминия из практикума, датированный 1965 годом. Методом соосаждения гидроксидов было получено 2 серии образцов: одна отжигалась при температуре  $900^{\circ}\text{C}$ , вторая при  $1200^{\circ}\text{C}$ . Все 20 полученных образцов были охарактеризованы методом РФА.



## 1. Механическая гомогенизация

Для синтеза конечных соединений в фарфоровой ступке были смешаны и тщательно перетерты рассчитанные навески (табл.1) оксидов хрома и алюминия. Полученные порошки отжигали в муфельной печи при температуре  $T=1200^{\circ}\text{C}$ . Было синтезировано 2 серии образцов – для одной использовали имеющийся в практикуме оксид алюминия 1965 года, для другой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  был получен из алюмоаммонийных квасцов. Использовались те квасцы, которые изначально предполагалось задействовать для соосаждения смешанных кристаллов с хромоаммонийными квасцами. Сначала провели перекристаллизацию имеющейся соли  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Как известно, при перекристаллизации квасцы образуют соединение строго стехиометрического состава, а при стоянии количество кристаллизационной воды меняется. Для получения определенных мольных соотношений алюминия и хрома в конечном соединении нам было важно точно рассчитать навески, поэтому перекристаллизация была необходима. Полученную перекристаллизованную соль сначала прокаливали на газовой горелке (для удаления воды и возможно частичного разложения). При этом наблюдали, как твердая соль растворялась в выделяющейся кристаллизационной воде, после испарения воды остался белый порошок. Далее этот порошок отожгли в муфельной печи при  $T=900^{\circ}\text{C}$  для окончательного разложения.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  синтезировали методом «вулканчика»: разложением дихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  по реакции:

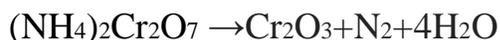


Табл.1 Массы оксидов на 0,5 г  $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$

x	m( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), г	m( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), г
0,01	0,493	0,007
0,05	0,464	0,036
0,1	0,429	0,071
0,4	0,251	0,249
0,8	0,072	0,428

## 2. Метод соосаждения гидроксидов

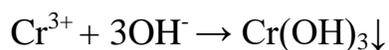
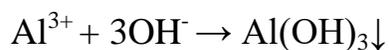
В качестве исходных соединений использовали девятиводный нитрат алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и шестиводный сульфат хрома  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Навески солей (в расчете на получение 1 г смешанного оксида) растворили в воде. Осаждение проводили под тягой, постепенно добавляя водный раствор

аммиака(25%). Аммиак в качестве источника гидроксид-ионов был выбран по ряду причин:

- а) Катион аммония, в отличие от катионов щелочных/щелочноземельных металлов, легко удаляется из системы при нагревании
- б) Ни хром, ни алюминий не образуют устойчивых аммиачных комплексов, а значит должны хорошо осаждаться из раствора в виде гидроксидов

Осадки гидроксидов были отделены с помощью фильтрования на бумажном фильтре. В случае растворов с высоким относительным содержанием катионов  $\text{Cr}^{3+}$  (конкретно двух растворов, с долей катионов хрома 0,4 и 0,8) маточный раствор приобрел малиновую окраску. Такое окрашивание обусловлено образованием некоторого количества неустойчивых аммиачных комплексов хрома. Осадки гидроксидов сначала прокалили на газовой горелке для удаления воды и оставшегося аммиака, после провели отжиг получившихся промежуточных соединений при  $T=1200^\circ\text{C}$  и  $900^\circ\text{C}$ . Таким образом было получено 10 порошков.

Протекающие при осаждении реакции:



## Обработка результатов

В результате работы в практикуме было получено 4 серии образцов:

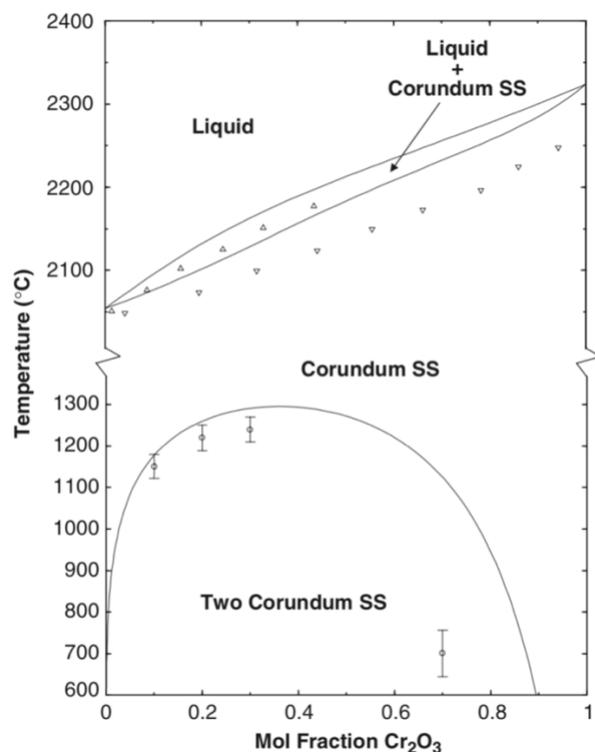
1. Механической гомогенизацией из старого оксида алюминия, отжиг 1200°C
2. Механической гомогенизацией из свежего оксида алюминия, отжиг 1200°C
3. Соосаждение гидроксидов, отжиг 1200°C
4. Соосаждение гидроксидов, отжиг 900°C



В каждой серии 5 порошков  $Al_{2-2x}Cr_{2x}O_3$ , отличающихся содержанием хрома:  $x=0,01; 0,05; 0,1; 0,4; 0,8$

Изменение окраски продемонстрировано на серии 3, остальные серии имели такие же цвета.

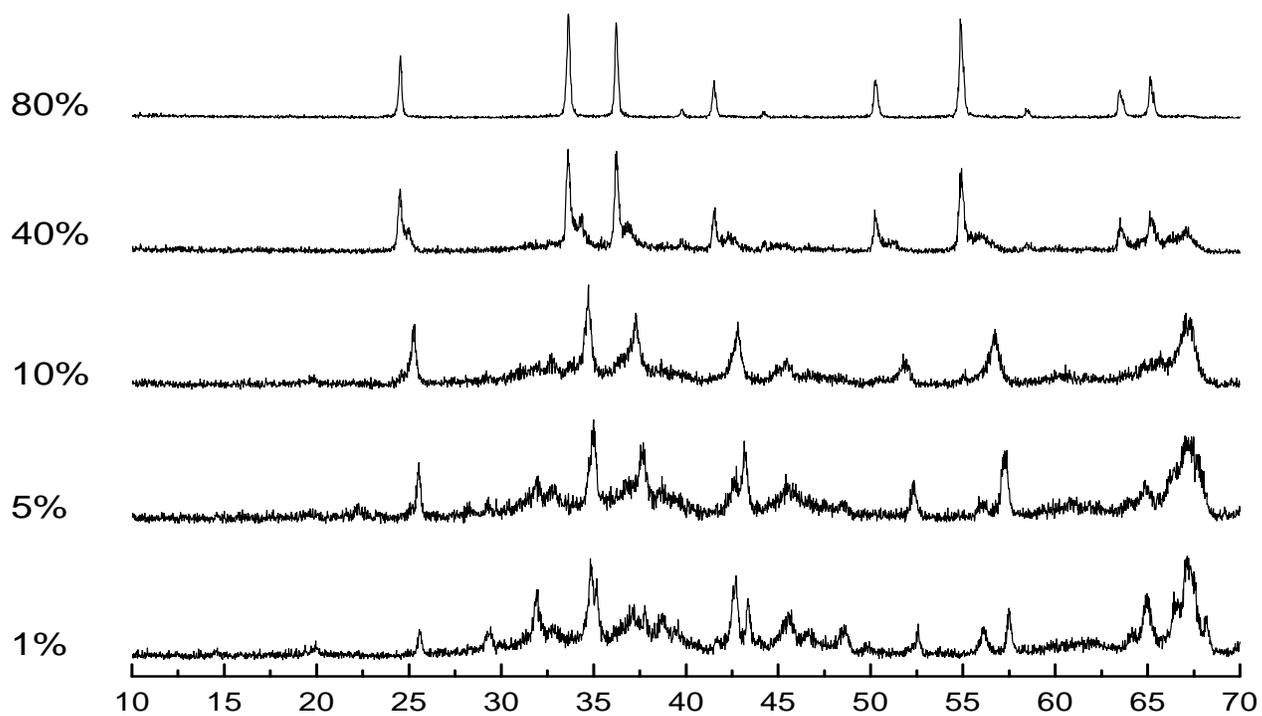
В пределах одной серии во всех случаях характер спектра РФА менялся от аморфного до аккуратного вида с узкими, легко различимыми пиками. Аморфность спектров свидетельствует о недостаточной закристаллизованности порошков с низким содержанием оксида хрома (1%). На спектре 4 образца серий 1 и 2 (мольная доля хрома 40%) наблюдается раздвоение пиков. Как видно из фазовой диаграммы, при таком мольном соотношении при наших температурах образуется двухфазная система, смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов.



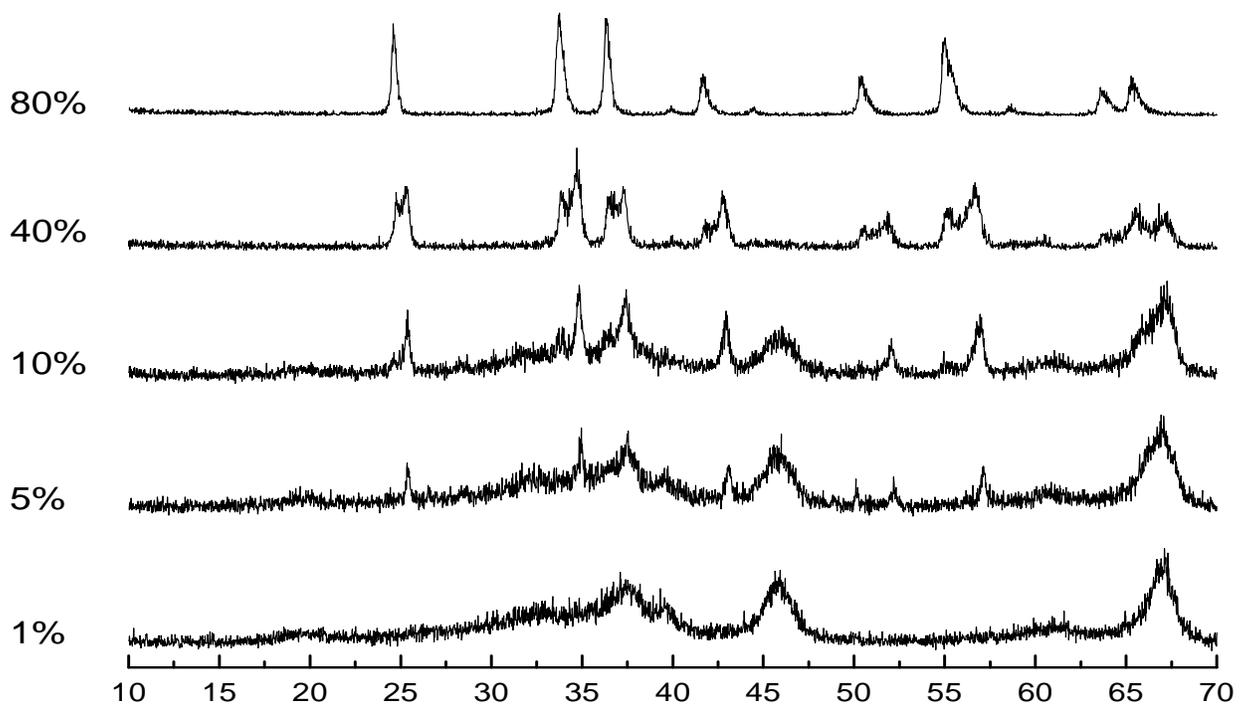
На спектре мы наблюдаем наложение двух рентгенограмм друг на друга, в результате чего и получается картина со сдвоенными пиками. Интересно отметить, что раздвоение пиков в 3 серии есть у образца с 10% содержанием хрома, при 40% его не видно, однако пики достаточно широкие. Предположительно такая картина получилась в результате наложения пиков друг на друга и их слияние из-за очень близкого расположения. Раздвоение пиков обнаруживается и на образце с мольным содержанием хрома 5% в серии 4. Этот демонстрирует влияние температуры отжига на характер полученного соединения: при 900°C образовалась система из двух твердых растворов, чего не наблюдается при повышении температуры до 1200°C. Пользуясь этой оценкой, можно сказать, что образцы с высоким содержанием хрома (80%) получились однофазными β-растворами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поскольку все пики узкие и не раздвоенные. Оценить количество фаз в образцах с низким содержанием хрома (1%) во всех 4 сериях проблематично, ввиду аморфности полученных спектров.

Результаты РФА (напротив каждого графика указано мольное содержание хрома в процентах относительно алюминия)

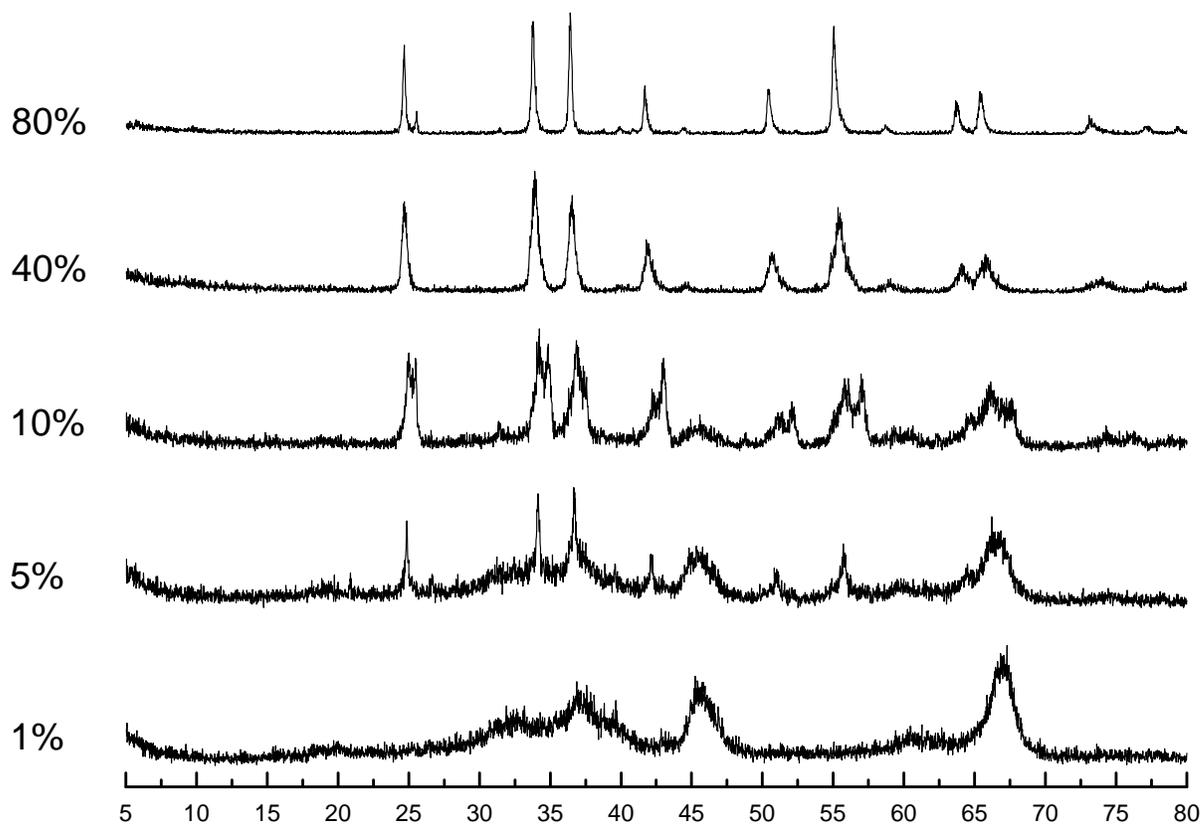
- Серия 1



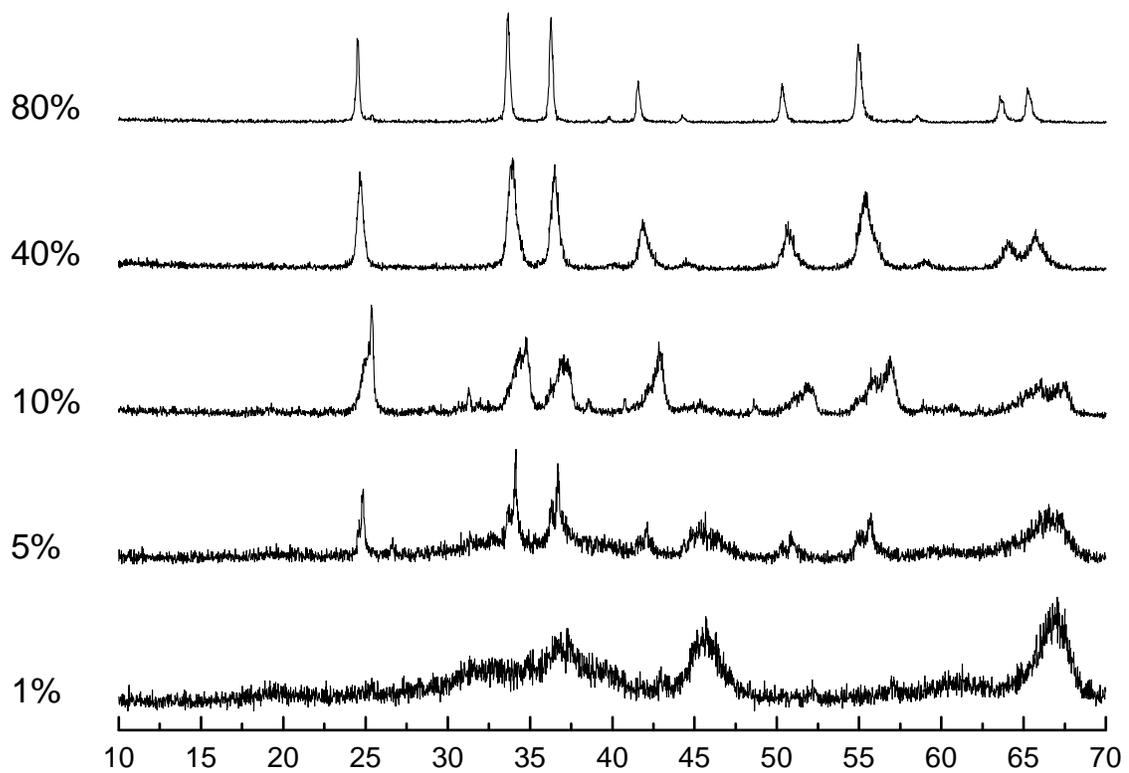
- Серия 2



• Серия 3

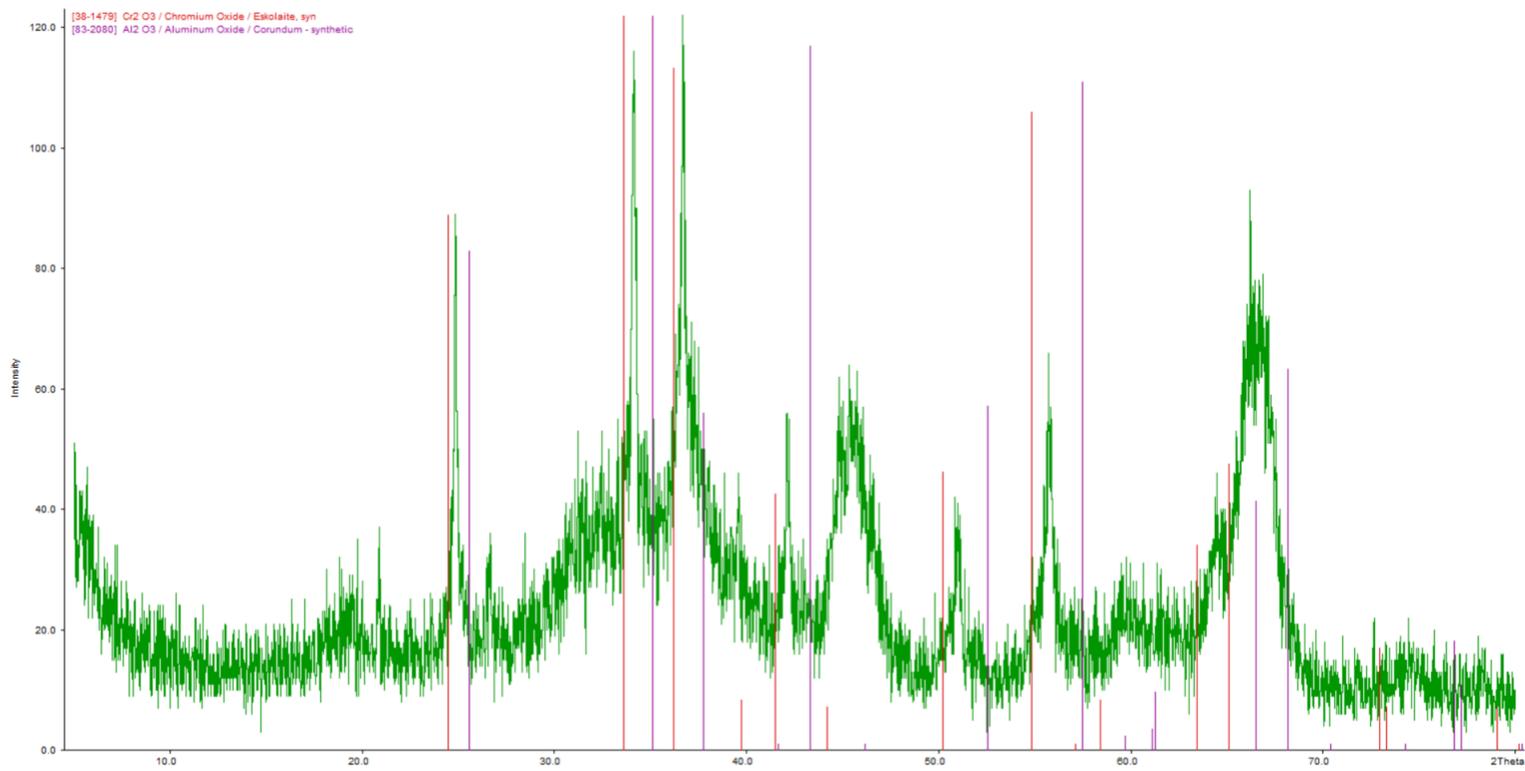


• Серия 4

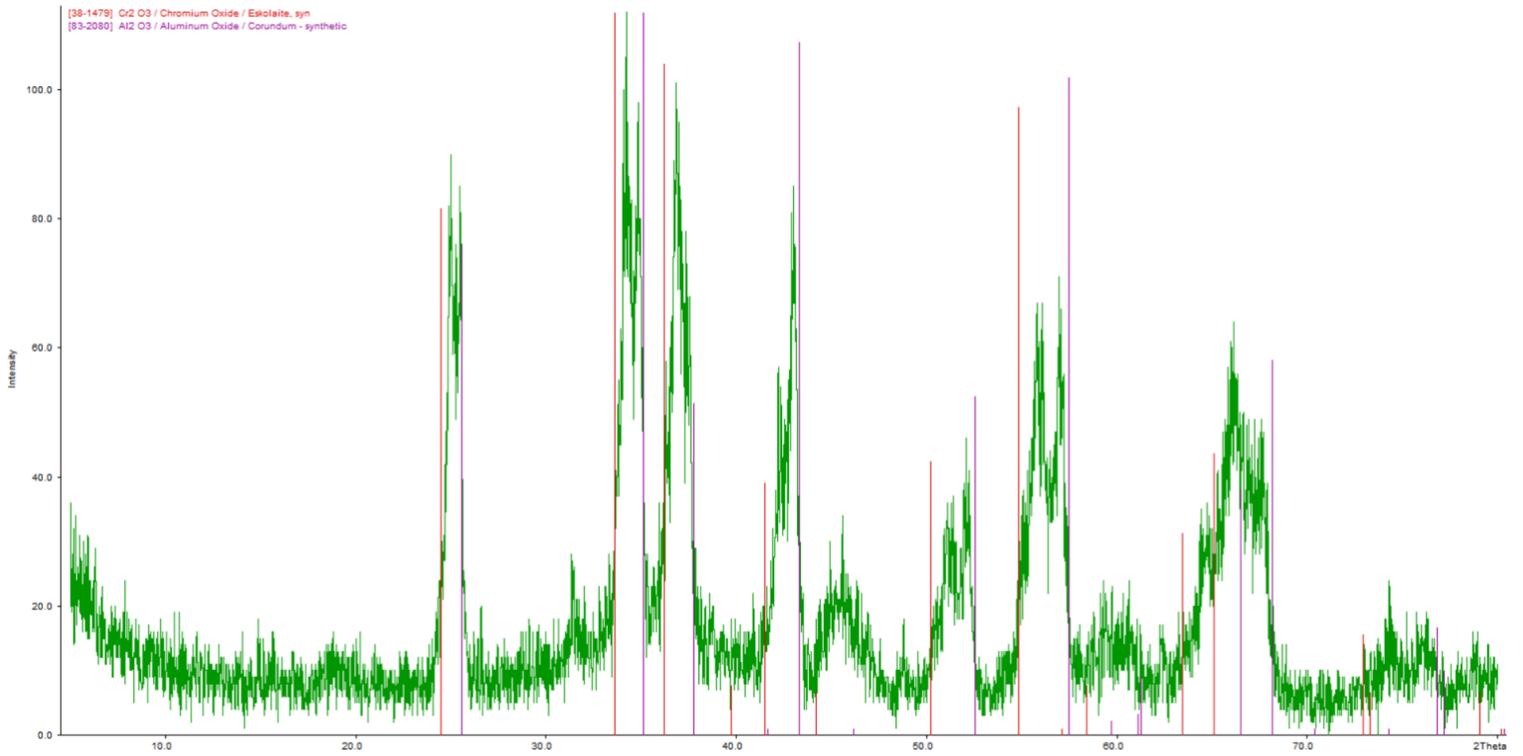


При обработке рентгенограмм было обнаружено следующее: при увеличении концентрации хрома в системе пики сдвигаются от пиков чистого оксида алюминия в сторону пиков чистого оксида хрома. Эта зависимость хорошо прослеживается на примере серии 3. Как уже было сказано выше, спектры образцов с мольным содержанием хрома (0,01; 0,05) оказались малоинформативными. Смещение пиков было ожидаемо – в результате образования твердого раствора происходит внедрение катионов одного оксида в кристаллическую структуру другого. В случае оксидов хрома и алюминия встраивание происходит легко: оксиды имеют одинаковую структуру, заряд катионов одинаков, близкий ионный радиус ( $R(\text{Cr}^{3+})=0,76 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Al}^{3+})=0,68 \text{ \AA}$  для КЧ=6). Из-за различия радиусов катионов при встраивании кристаллическая структура искажается, в результате чего изменяется параметр решетки. Радиус хрома больше радиуса алюминия, поэтому при увеличении доли хрома в системе межплоскостное расстояние увеличивается. Тогда, в соответствии с законом Брэгга-Вульфа:  $k\lambda = d \sin \theta$  синус, а следовательно и угол дифракции  $\theta$  уменьшается, Пик на рентгенограмме смещается влево. При этом положение пика слева ограничено положением пика чистого оксида хрома, справа – положением пика чистого оксида алюминия. При увеличении концентрации хрома пики смещаются от соответствующих пиков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к пикам  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , что легко прослеживается на нашей серии образцов:

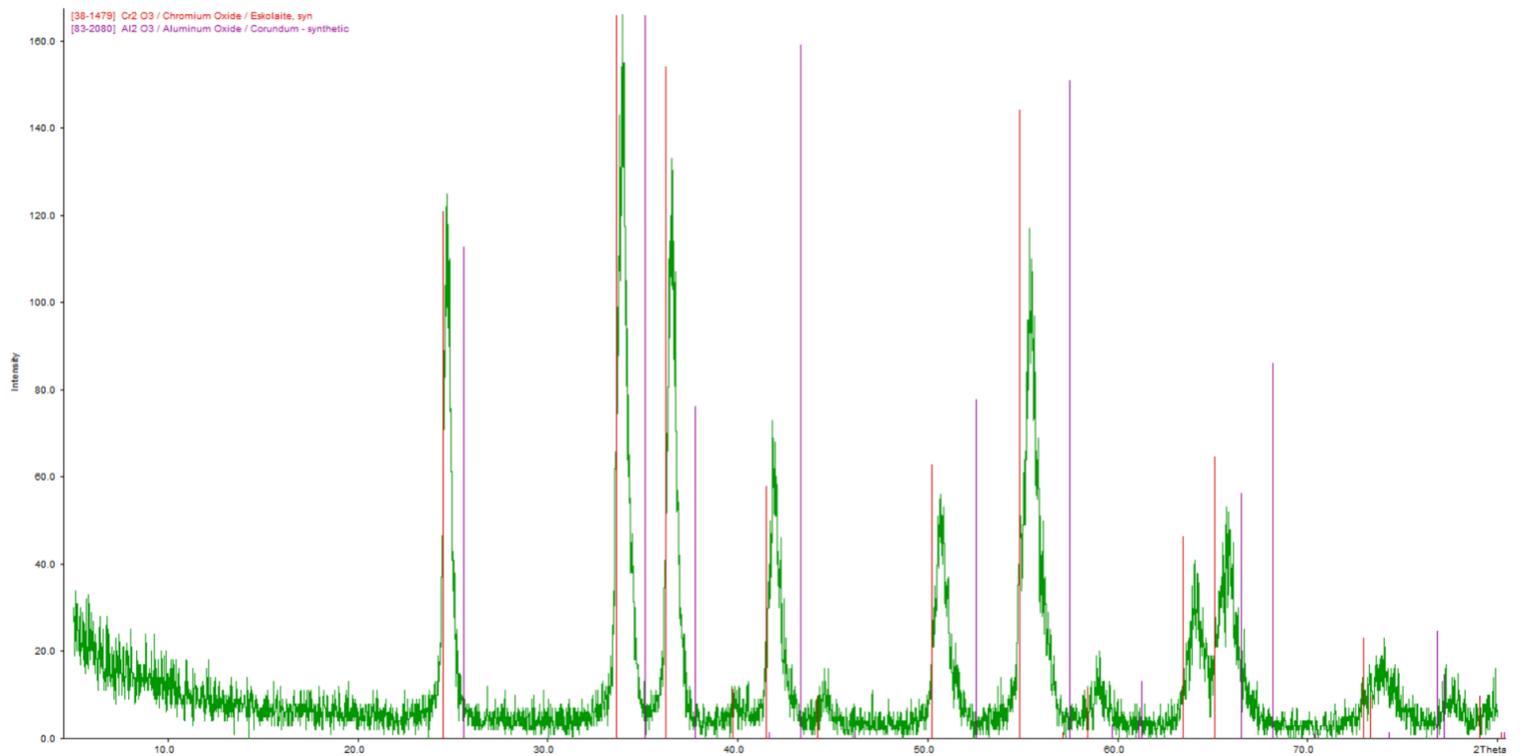
2-1200



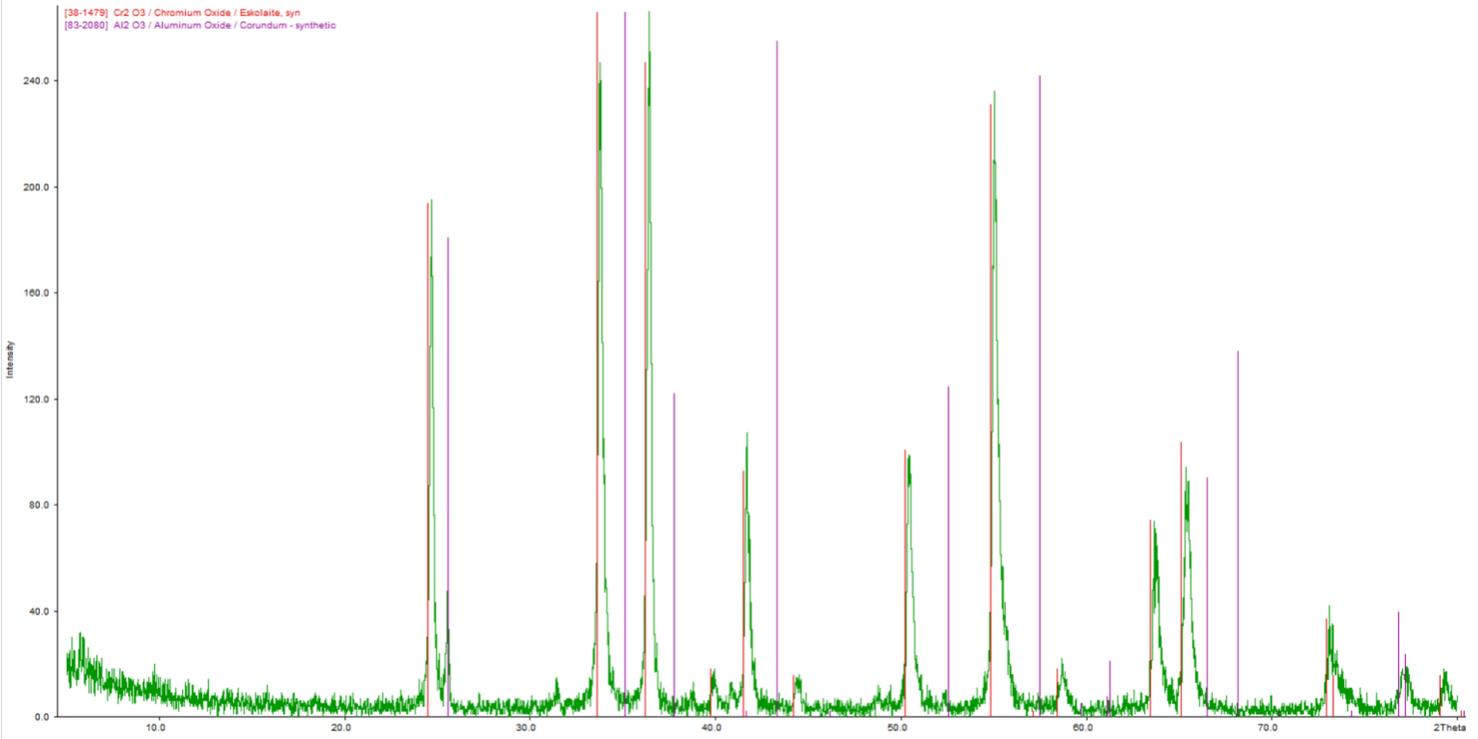
3-1200



4-1200



5-1200



## Заключение

В ходе работы различными способами были синтезированы нужные соединения и их характеристика методом РФА. Проследили изменения структуры веществ при изменении температуры отжига, мольной доли одного из компонентов. Если сравнивать методы синтеза – в отсутствие планетарной мельницы, конечно, предпочтительнее методы синтеза с химической гомогенизацией. Методы механической гомогенизации привлекательны своей простотой, однако достичь хорошего измельчения тяжело. Влияние температуры отжига на фазовый состав мы выявили при мольном соотношении алюминия к хрому 1:19 (5% хрома): при  $T=900^{\circ}\text{C}$  образовалась двухфазная система твердых растворов, при повышении температуры до  $1200^{\circ}\text{C}$  наблюдалось образование однофазной системы. Также можно сказать, что наших температур было недостаточно для кристаллизации  $\alpha$ -растворов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (с низким относительным содержанием хрома). Кроме того, в ходе работы мы проследили изменение положения пиков на рентгенограмме при изменении состава.

Отдельно стоит отметить, что проведенная работа позволила нам ближе познакомиться с тем, как проходит реальная исследовательская работа в лаборатории, были получены навыки анализа литературы, планирования эксперимента, обработки результатов. Освоены некоторые методы неорганического синтеза. Помимо этого, мы получили и применили на практике знания метода рентгенофазового анализа, работы в программах WinXPow и OriginPro.

## Благодарности

Хотим выразить благодарность лаборантам за терпеливое отношение и всему преподавательскому составу за помощь в проведении экспериментов и обработке полученных результатов.

## Список литературы:

1. Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносков Методическая разработка к практикуму "Начала химического эксперимента". Москва: 2008.
2. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А. Дроздов, В.П.Зломанов, Г. Н.Мазо, Ф. М.Спиридонов. — М.: Издательский центр «Академия», 2004. — 368 с.
3. Семенов Е.А. Разработка физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита): дис.,канд. хим. наук: 02.00.04. Москва, 2019.
4. Вест А. “Химия твердого тела”. М.: «Мир», 1988
5. Отчеты по 10-недельному практикуму прошлых лет
6. Интернет-ресурсы