

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

Отчёт по десятинедельному практикуму
«Синтез и исследование шпинели состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ »

Выполнили студенты 1 курса:

Ван Гуанкай
Корнеева Екатерина
Попков Матвей

Научные руководители:

к.х.н. Глазкова Я. С.
Ларионов Д. С.
к.х.н. Харченко А. В.

г. Москва, 2019

Оглавление

1.	Введение.....	3
2.	Обзор литературы.....	4
2.1	Общие данные.....	4
2.2	Структура шпинели.....	4
2.3	Свойства шпинелей.....	5
2.4	Методы синтеза шпинелей.....	5
2.5	Прекурсоры.....	6
3.	Экспериментальная часть.....	7
3.1	Метод механической гомогенизации.....	7
3.2	Метод гидрокарбонатного соосаждения.....	8
4.	Анализ результатов.....	9
4.1	Метод механической гомогенизации.....	12
4.2	Метод гидрокарбонатного соосаждения.....	13
5.	Подведение итогов.....	15
6.	Список литературы.....	16

1. Введение

Шпинель – красивейший полудрагоценный камень, радующий глаз. Она известна еще с далекой древности. Многие шпинели – являются источниками металлов; применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок. Также шпинели лежат в основе многих магнитных материалов и широко используются в приборостроении, радиотехнической и керамической промышленности. Поэтому их изучение представляет интерес и в наше время.

В ходе десятидневного практикума мы работали со шпинелями состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$, которые используются в качестве фотокатализаторов [1]. Целью нашей работы было определение наиболее эффективного метода синтеза данного соединения.

Для себя мы поставили следующие цели:

- провести обзор литературы, изучить методы синтеза шпинелей;
- получить шпинели определенного состава различными методами;
- обработать результаты РФА и проверить выполнение закона Вегарда;
- определить наиболее эффективный метод синтеза.

2. Обзор литературы

2.1 *Общие данные*

Шпинели – крупный класс соединений сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 , где $A - Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$; $B - Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{4+}, V^{3+}$. Они представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов A и B . в пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, между членами различных рядов ограниченная. Красный – ведущий оттенок шпинели, но чаще встречаются камни с неоднородным окрасом. Так, различают фиолетово-красные, оранжево-красные и розово-красные шпинели. Менее распространены шпинели желтого, голубого, зеленого и черного оттенков [2].

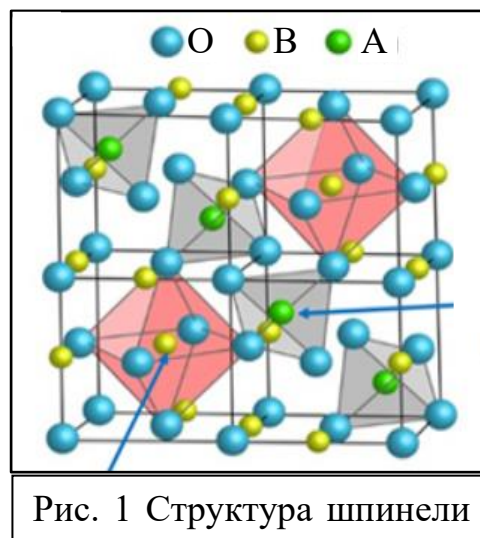
В основном, минералы группы шпинели присутствуют в качестве аксессуарных в основных изверженных породах, некоторых пегматитах. Многие шпинели – носители магнитных свойств горных пород – руды переходных металлов. Они применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок, бронестекол. Прозрачная разновидность минерала – благородная шпинель – является драгоценным камнем [3].

2.2 *Структура шпинели*

Кристалл шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены анионы, образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. Элементарная ячейка – куб с удвоенным ребром: она состоит из 8 катионов A , 16 катионов B и 32 анионов, т.е. на элементарную ячейку приходится восемь формульных единиц, т.е. формулу можно представить в виде $A_8B_{16}O_{32}$. В структуре шпинели имеются две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая (A -подрешетка), и октаэдрическая, (B -подрешетка).

Координационное число аниона в решетке шпинели равно 12, координационное число катиона в тетраэдрическом положении 4, в октаэдрическом положении 6. Катионное распределение по подрешеткам A и B определяется типом химических связей, которые возникают между атомами катионов и атомами кислорода.

По характеру распределения катионов в тетраэдрических позициях выделяют шпинели: нормальные (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16



октаэдров – катионами M^{3+}), обращенные (8 тетраэдров занято M^{3+} , 16 октаэдров – $8A^{2+}$ и $8M^{3+}$) и промежуточные [4].

2.3 Свойства шпинелей

Большинство шпинелей нерастворимы в воде, разбавленных растворах щелочей и кислот, однако растворимы в концентрированных кислотах и растворах $KHSO_4$ и Na_2CO_3 . Для всех минералов характерны высокая твердость (5-8 по шкале Мооса), химическая и термическая устойчивость. Характерны высокотемпературные условия образования и плавления. Они устойчивы к выветриванию, сохраняются в россыпях [3,5].

2.4. Методы синтеза шпинелей

Метод Вернейля (метод механической гомогенизации)

Этим методом синтезируют корунд, шпинель, рутил, титанат стронция. Важное условие этого процесса – чистота шихты. Окись алюминия, основную составляющую корунда, получают из алюмоаммиачных квасцов. Их прокалывают в большом тигле при температуре $1100^\circ C$. Квасцы разлагаются с образованием аммиака, двуокиси серы и паров воды, которые улетучиваются. Остается осадок – чистая окись алюминия. Этим же способом можно выращивать аналоги природной шпинели, используя в качестве шихты окислы алюминия и магния. Полученные кристаллы окрашивают окисью кобальта в синий цвет [6].

Метод химического соосаждения

Суть метода заключается в совместном осаждении компонентов продукта из раствора в виде нерастворимых солей или гидроксидов. Наиболее распространены три типа химического осаждения – гидроксидный, оксалатный и гидрокарбонатный методы [7].

Распылительная сушка

Наиболее крупномасштабный путь получения активных мелкодисперсных порошков. Суть метода состоит в том, что смесь растворов солей, переведенная посредством УЗ-распылителя в состояние аэрозоля, переносится газом – носителем в горячую камеру или плазменную струю, где происходит разложение частиц; образовавшийся оксидно-солевой продукт собирают на фильтре. Смешение компонентов в растворе на атомном уровне, практически мгновенное обезвоживание и разложение микрокапель аэрозоля позволяет получить гомогенный продукт, избежав присущие керамическому методу процессы повторного перемола и обжига, загрязняющие. Распылительную сушку используют для получения и порошков, и пленок [8].

Гидротермальный метод

Метод позволяет управлять морфологией дисперсного продукта за счет варьирования параметров проведения процесса. Сущность заключается в нагревании солей, оксидов или гидроксидов металлов в виде раствора или суспензии при повышенной температуре (обычно до 300°C) и давлении (около 100МПа). При этом в растворе или коллоидной системе происходят химические реакции, приводящие к образованию продукта реакции – простого или сложного оксида [8].

2.5 Прекурсоры

По литературным данным, шпинели рекомендуется получать из аммонийных квасцов, хлоридов, нитратов, ацетатов и сульфатов соответствующих металлов, однако при использовании нитрата шпинель становилась более совершенной с меньшим содержанием смеси оксидов. В большинстве случаев для 100%-ного выхода шпинели достаточно 800°C, лишь при использовании хлоридов алюминия и магния эта температура составляла 750°C, в случае же сульфата алюминия требовались более высокие температуры: 950°C с нитратом и ацетатом магния и даже 1150°C с карбонатом и хлоридом магния [9].

3. Экспериментальная часть

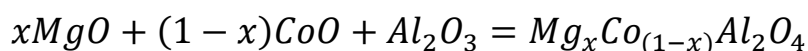
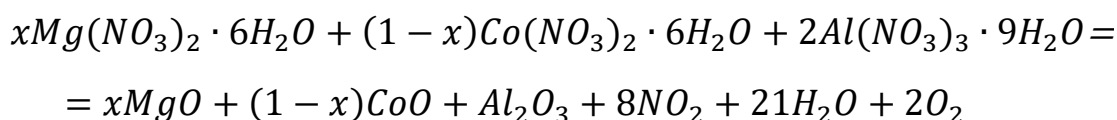
Из всех методов синтеза мы выбрали два, которые могли бы осуществиться: метод механической гомогенизации и метод гидрокарбонатного соосаждения.

3.1. Метод механической гомогенизации

Суть метода: термическое разложение смеси, полученной путем совместного перетирания соответствующих нитратов.

Методика синтеза:

Навески, взятые для приготовления 1,2 г конечного вещества (см. табл.1), мелко перетирают в фарфоровой ступке и помещают в фарфоровый тигель. При нагревании тигля на горелке Теклю происходит разложение кристаллогидратов: вначале соли растворяются в собственной кристаллизационной воде, затем происходит разложение нитратов, выделяется бурый газ. Смесь прокаливается до достижения постоянной массы.



*На протекание реакции указывали изменение цвета и выделение газов. Изначально бледно-розовая смесь постепенно темнеет, образуется фиолетовый раствор, который впоследствии выпаривается и становится черным осадком.

Табл. 1 Массы навесок для получения шпинелей (1,2г) методом МГ

Формула соли	M, г/моль	m(Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O), г	m(Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O), г	m(Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O), г
CoAl ₂ O ₄	177	-	1,97	5,08
Mg _{0,2} Co _{0,8} Al ₂ O ₄	170	0,36	1,64	5,29
Mg _{0,4} Co _{0,6} Al ₂ O ₄	163	0,75	1,29	5,52
Mg _{0,6} Co _{0,4} Al ₂ O ₄	156	1,18	0,90	5,77
Mg _{0,8} Co _{0,2} Al ₂ O ₄	149	1,65	0,47	6,04
MgAl ₂ O ₄	142	2,16	-	6,34

Продукты отжига повторно перетирают и делят на 2 равные части и насыпают в алундовые тигли. Образцы отжигаются на 900°C и на 1200°C.

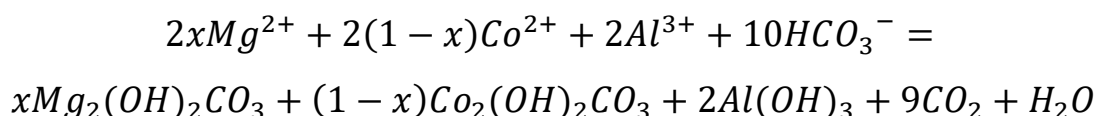
* Данные изменения характерны для смеси, содержащей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Без этого кристаллогидрата цвет постоянный: белый.

3.2. Метод гидрокарбонатного соосаждения

Суть метода: совместное осаждение основных солей и их дальнейший обжиг

Методика синтеза:

Навески, взятые для приготовления 1,2 г конечного вещества (см. табл. 1), мелко перетирают в фарфоровой ступке. Смесь порционно присыпают в подогретый насыщенный раствор Na_2CO_3 , раствор становится фиолетовым и начинает пениться. Кипятят в течение 5-7 минут до окончания выделения газа. Раствор охлаждают до комнатной температуры. Полученный рыхлый осадок промывают и отделяют с помощью воронки Бюхнера, фильтрат помещают в сушильный шкаф.










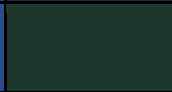
















Полученное вещество перетирают, делят на 2 равные части и насыпают в алундовые тигли. Образцы отжигаются на 900°C и на 1200°C.

Табл. 2 Массы навесок для получения шпинелей (1,2г) методом КС					
Формула соли	M, г/моль	m($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), г	m($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), г	m($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), г	*m(NaHCO_3), г
CoAl_2O_4	177	-	1,97	6,14	5,47
$\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$	170	0,36	1,64	6,40	5,69
$\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	163	0,75	1,29	6,67	5,94
$\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$	156	1,18	0,90	6,97	6,20
$\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$	149	1,65	0,47	7,30	6,49
MgAl_2O_4	142	2,16	-	7,66	6,81

* масса навески гидрокарбоната считалась следующим образом: 3 моль на каждый моль трехвалентного металла + 2 моль на каждый моль двухвалентного металла + 20% избыток

4. Анализ результатов

Образцы, полученные разными методами, отличаются по цвету. Цвета образцов, синтезированных методом механической гомогенизации (МГ), приведены в таблице 3, методом гидрокарбонатного соосаждения (ГС) – в таблице 4. В случае обжига при 900°C по сравнению с обжигом при большей температуре заметно потемнение образцов в обоих случаях. В серии МГ в основном все образцы имеют синий оттенок. Для метода гидрокарбонатного соосаждения не наблюдается такого цветового градиента, некоторые образцы (обжигавшиеся в печи при 900°C) оказались почти черными, с зелено-серым оттенком. Поскольку CoO_2 – черный, CoO – оливково-зеленый или коричневый, можно предположить наличие смеси оксидов кобальта CoO_2 и CoO в образцах, обжигавшихся при меньшей температуре, в связи с недостаточным для спекания температурным режимом.

Таблица 3. Цвета шпинелей (МГ)			Таблица 4. Цвета шпинелей (ГС)		
	1200°C	900°C		1200°C	900°C
CoAl_2O_4			CoAl_2O_4		
$\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$			$\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$		
$\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$			$\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$		
$\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$			$\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$		
$\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$			$\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$		
MgAl_2O_4			MgAl_2O_4		

Для обработки полученных результатов, определения фазового состава и проверки на соответствие полученных образцов эталонным (то есть взятых из базы данных PDF-2) использовался рентгенофазовый анализ (РФА). Конкретные рентгенограммы с обнаруженными фазами для различных образцов представлены на рисунках 2-5.

Остальные рентгенограммы из этих серий имеют подобный вид и в целом отличаются смещением по горизонтальной оси. Рассмотрим серии подробнее.

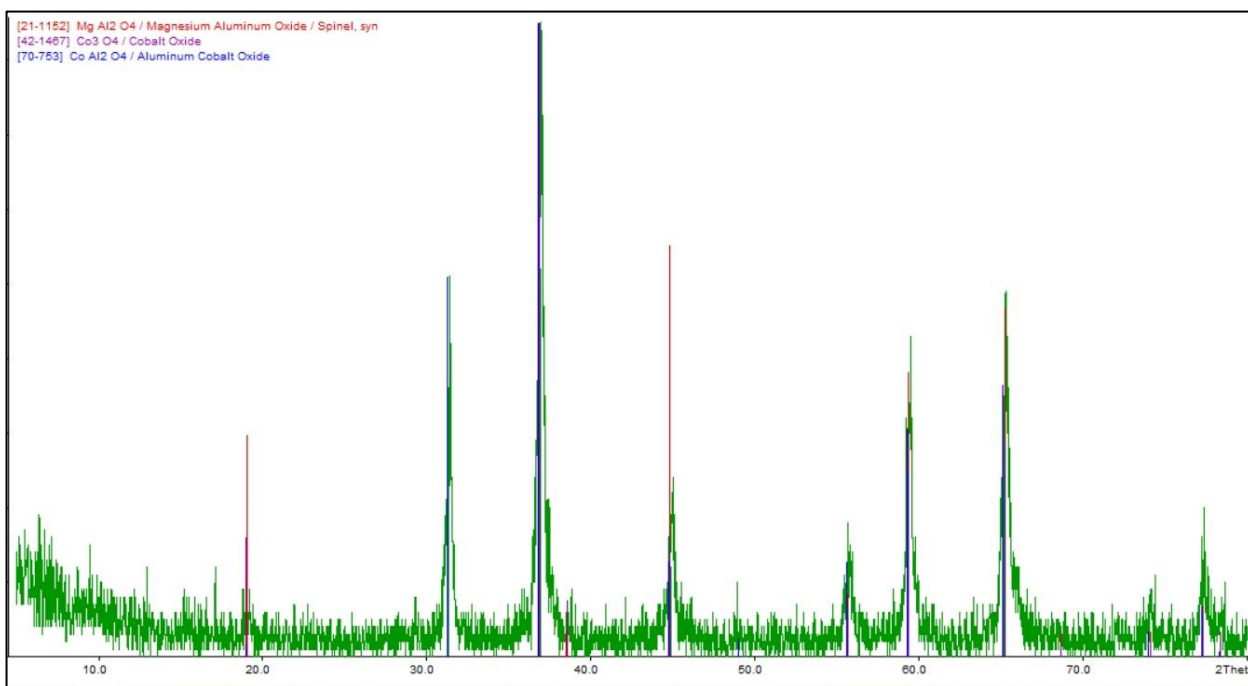


Рис. 2 Mg_{0,2}Co_{0,8}Al₂O₄, полученный методом МГ и обожженный при 900°С. На рентгенограммах этой серии присутствуют фазы оксидов кобальта, в отличие от МГ при 1200°С

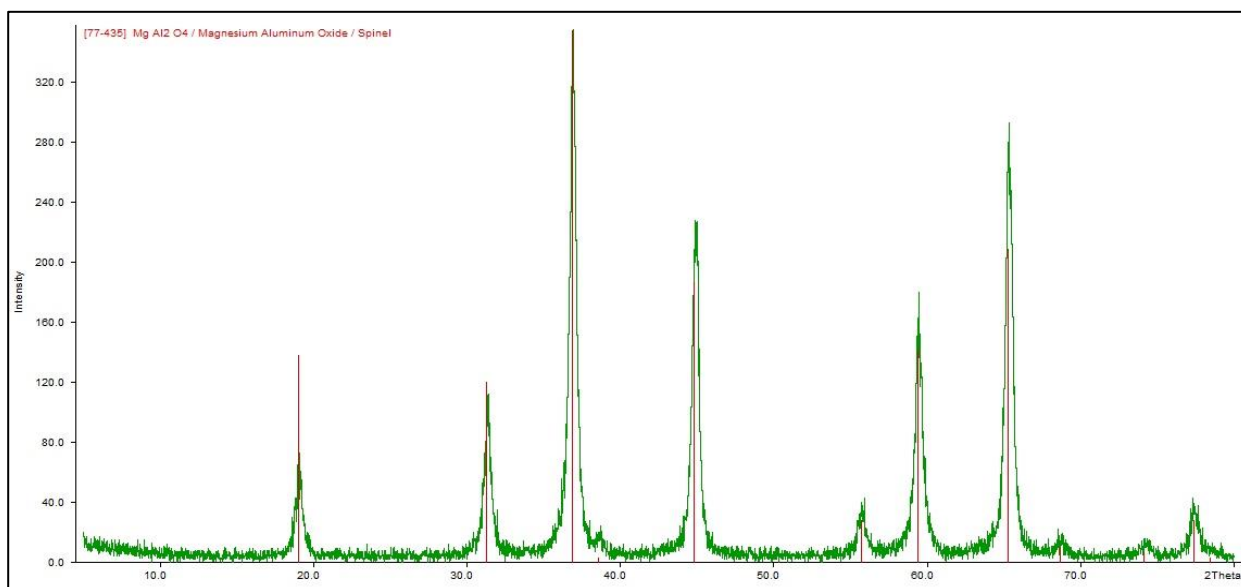


Рис. 3 MgAl₂O₄, полученный методом МГ и обожженный при 1200°С. У образцов этой серии нет лишних (то есть не совпадающих с фазой шпинели) фаз, и средняя интенсивность пиков в несколько раз выше, чем у образцов из серии МГ при 900°С.

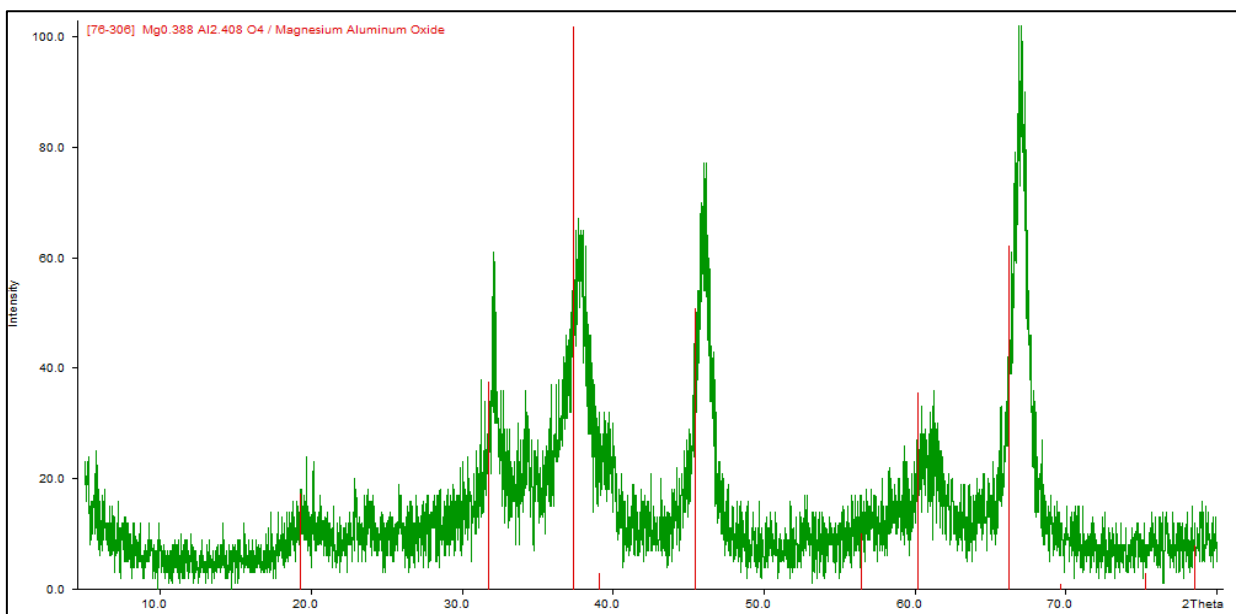


Рис. 4 $MgAl_2O_4$, полученный методом гидрокарбонатного соосаждения и обожженный при $900^\circ C$. На рентгенограмме заметен сильный (то есть относительно интенсивный) фон.

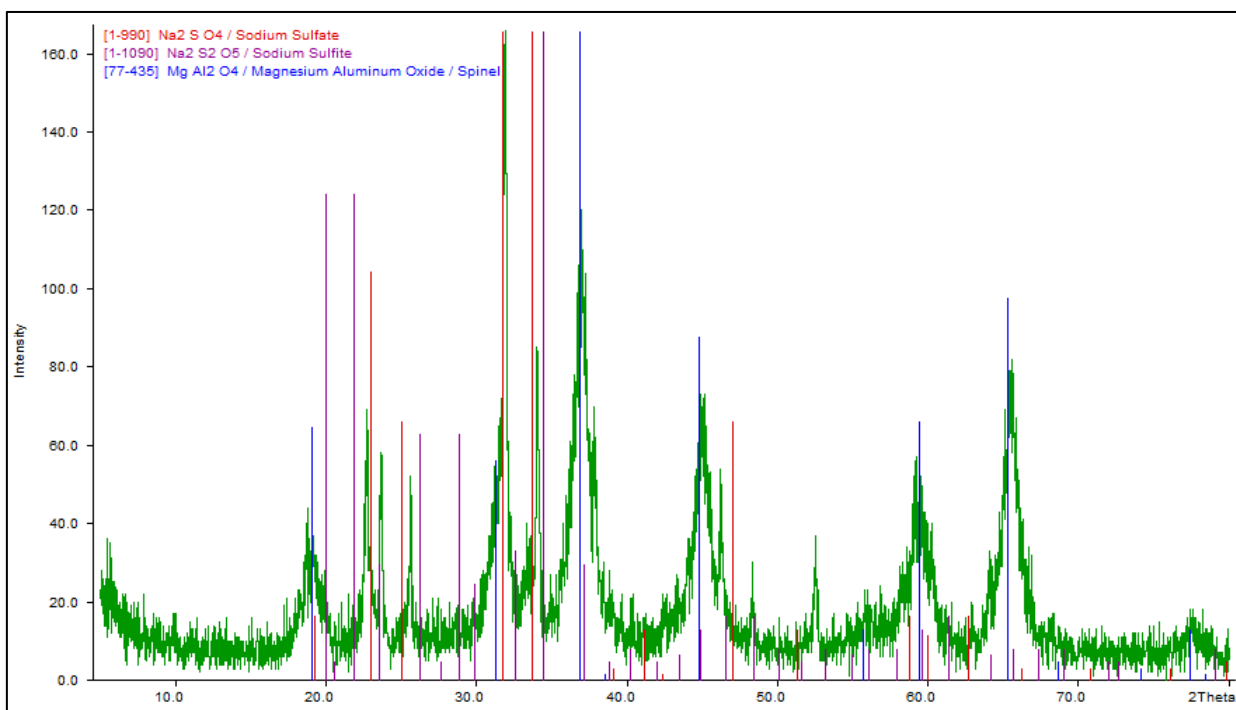


Рис. 5 $MgAl_2O_4$, полученный методом гидрокарбонатного соосаждения и обожженный при $1200^\circ C$. Присутствуют кристаллиты побочных фаз, однозначно не индицируемых.

Более высокая средняя интенсивность пиков в сериях, обжигавшихся при $1200^\circ C$, свидетельствуют о более высокой кристалличности полученных образцов. Для отдельных образцов интенсивность отличается в несколько раз от интенсивностей других образцов серии, что объясняется особенностями съемки в процессе РФА.

4.1 Метод механической гомогенизации

Образцы этой серии (рентгенограммы представлены на рис. 6) соответствуют ожиданиям: после обжига при 900°C образцы довольно аморфны, и помимо целевой фазы шпинели присутствуют фазы оксидов кобальта; для серии образцов, обожженных при 1200°C, наблюдается более высокая кристалличность, отсутствие фаз оксидов.

Радиус катиона магния Mg^{2+} меньше радиуса катиона кобальта Co^{2+} , поэтому, по условию Брэгга-Вульфа: $2d \sin \theta = n\lambda$, где λ - длина волны, θ - угол падения/отражения рентгеновского фотона, d - межплоскостное расстояние (расстояние между узлами кристаллической решетки), n – порядок отражения, на рентгенограммах с увеличением x содержания кобальта наблюдается смещение по оси 2θ в сторону меньших значений. Через программу STOE WinXPOW был произведен расчет параметров кристаллической решетки, которые использовались для проверки выполнения закона Вегарда. Для образцов, обожженных при разных температурах, выполняется закон Вегарда (График 1), но для 900°C - без учета фаз оксидов кобальта.

График 1. Параметры элементарной ячейки для образцов, полученных методом МГ

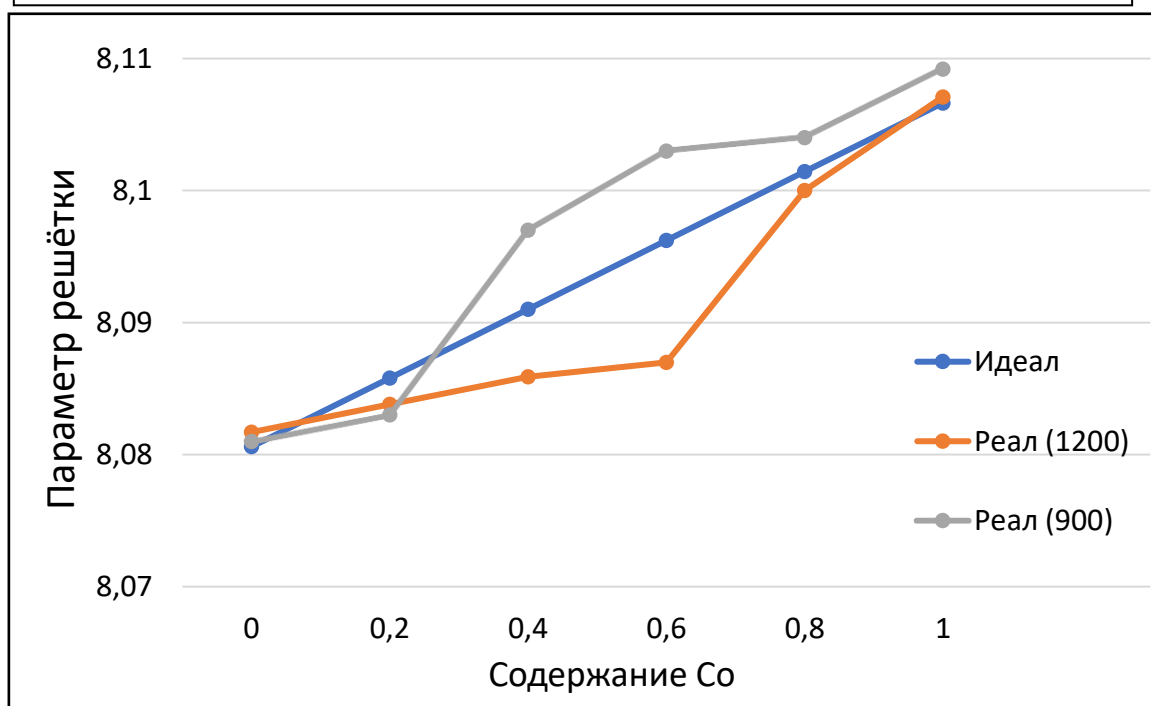


Таблица 5. Параметры решеток МГ

Идеал	8,0806	8,0858	8,0910	8,0962	8,1014	8,1066
Реал (1200)	8,0817	8,0838	8,0859	8,0870	8,1000	8,1071
Реал (900)	8,081	8,083	8,097	8,103	8,104	8,1092

4.2 Метод гидрокарбонатного соосаждения

При синтезе методом соосаждения промывание выполнено недостаточно тщательно, из-за чего в одних случаях появился фон, в других – фазы, отличные от целевого продукта.

Кристалличность серии, полученной методом ГС и обожженной при 900 градусах ниже, чем у образцов аналогичной серии МГ, ярко выражен фон. Образцы серии, обожженной при 1200°C, как уже было сказано, более кристалличны, но вместе с тем появились фазы, бывшие фоном при 900°C, которые затруднительно проиндцировать, но в соответствии с литературными данными соответствуют сульфатам, сульфитам и другим солям натрия (рис. 5), с некоторой долей оксида алюминия Al_2O_3 .

Для примера рассмотрим образец $MgAl_2O_4$, обожженный при 900°C. На рентгенограмме (рис. 4) заметно смещение по сравнению с эталонной шпинелью состава $MgAl_2O_4$ по оси 2θ в сторону больших значений, что свидетельствует об уменьшении параметра решетки полученного вещества по сравнению с образцом из литературных данных. В рентгенограммах остальных образцов серии ГС обнаружено похожее смещение.

Смещение в рентгенограммах образцов по оси 2θ объясняется изменением соотношения катионов металлов в полученном образце шпинели. Так как радиус иона алюминия меньше радиуса иона магния, в полученной шпинели должно содержаться больше ионов алюминия Al^{3+} (по закону Брэгга-Вульфа). Это изменение объясняется ошибкой при взвешивании исходных веществ (что может иметь место для одного образца, а не серии), расчетной ошибки (также не обнаружено) или изменением состава прекурсоров, связанное с выветриванием алюмоаммонийных квасцов или гидратацией нитрата магния. Поскольку для серии, полученной методом механической гомогенизации, такого смещения в рентгенограммах не наблюдалось, можно сделать вывод, что гидраты нитрата магния (используемые в качестве прекурсоров для всех серий) не претерпели значительных изменений в составе за период хранения, а нестехиометричность полученного вещества связана с уменьшением числа кристаллизационной воды в алюмоаммонийных квасцах.

Для этого примера, воспользовавшись законом Вегарда, можно рассчитать содержание Mg по формуле: $a_1 = x \times a_{MgO} + \frac{(4-x)}{3} \times a_{Al_2O_3}$, откуда, подставляя литературные данные для a_{MgO} и $a_{Al_2O_3}$ и рассчитанный с помощью программы STOE WinXPOW параметр решетки a_1 данного образца, получается $x=0,361$ и шпинель состава $Mg_{0,361}Al_{2,426}O_4$. Тогда общая формула шпинелей, полученных в этой серии, принимает вид $Mg_{0,361-x}Co_xAl_{2,426}O_4$, и по

закону Вегарда можно приблизительно определить их составы.

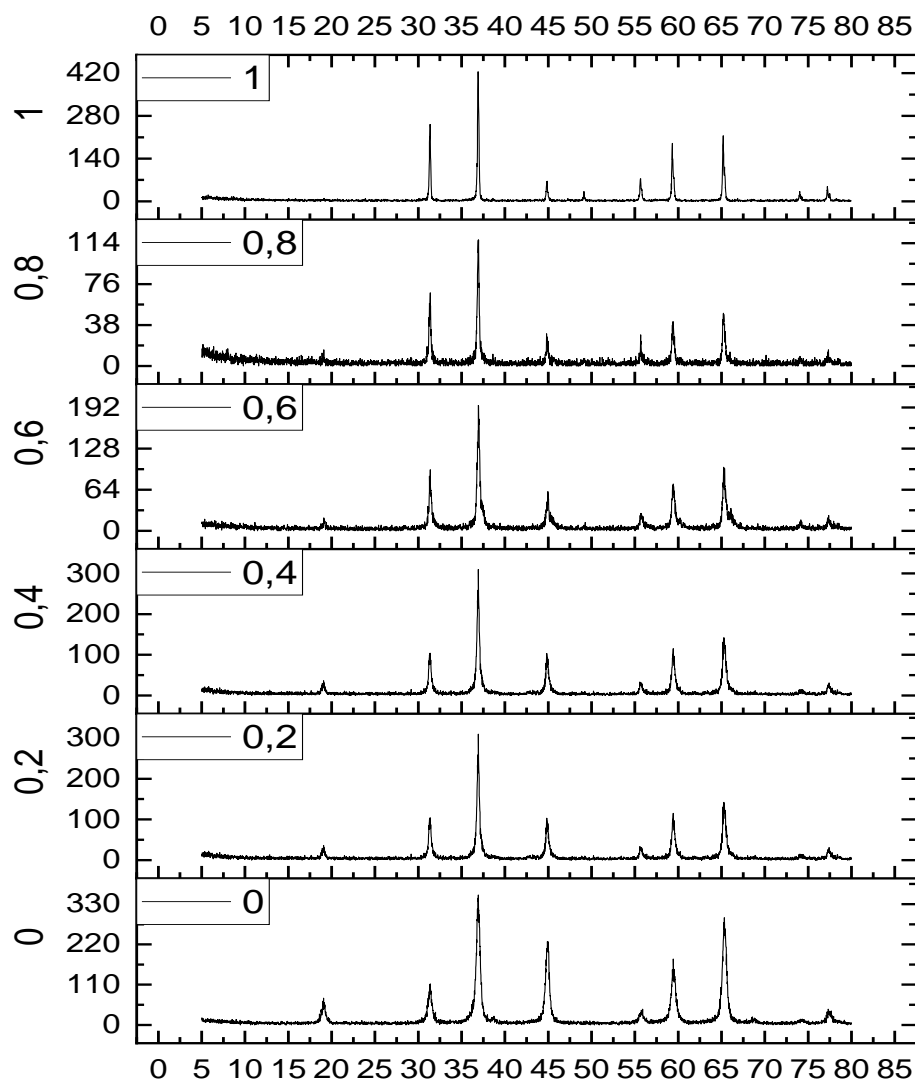


Рис. 6 Изменения в рентгенограммах образцов в зависимости от x содержания кобальта ($Mg_{1200}C$)

5. Подведение итогов

- были синтезированы шпинели состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ различными методами;
- при увеличении доли допирующего агента увеличивается интенсивность окраски полученных образцов шпинели;
- приобретены навыки работы с программой WinXPow и обработки результатов РФА с ее помощью (нахождение фаз, уточнение положения пиков, расчет параметров элементарной ячейки), а также навыки работы с OriginLab;
- метод механической гомогенизации с последующим спеканием при 1200°C был признан оптимальным методом для синтеза шпинелей заданного состава, поскольку при этом получают более кристаллические образцы, а в условиях десятинедельного практикума простота метода позволяет экономить время;
- при выборе между прекурсорами, имеющимися в лаборатории, и самостоятельным синтезом прекурсоров, нужно учитывать множество факторов, в число которых входит время и возможность использования чистых реагентов для синтеза;
- параметр элементарной ячейки линейно растет при увеличении концентрации замещающего иона при постоянной температуре, что свидетельствует о справедливости закона Vegard для исследуемых соединений.

6. Список литературы

- [1] Wang, S., Gao, H., Chen, C., Wei, Y., & Zhao, X. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2019
- [2] Чухров Ф. В., Бонштедт-Куплетская Э. М. Минералы. Справочник, т. 3. Сложные окислы, титанаты, ниобаты, танталаты, антимонаты, гидроокислы. — М.: Наука, 1967. — 676 с.
- [3] Борисенко Л. Ф. Горная энциклопедия, т. 5, М., 1991. — 435 с.
- [4] Шаскольская М.П. Кристаллография — М.: Высшая школа, 1984. — 376 с.
- [5] Вест А. Химия твердого тела. М., Мир, 1988
- [6] Чаркин Д. О., Баранов А. И., Бердонос П.С. Начала химического эксперимента. М., 2008. — 98 с.
- [7] Гусева А. Ф., Нейман А. Я., Нохрин С. С. Методы получения наноразмерных материалов. — ЕКБ, 2007. — 79 с.
- [8] Андрианов Н. Т., Файков П. П. Спекаемость шпинельных порошков, полученных золь-гель методом, 2007
- [9] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазный анализ. М.: МГУ, 1976
- [10] Пуцаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.: Геоинформарк, 2000

Дополнительная литература:

- [11] Третьяков Ю. Д. Неорганическая химия. Физико-химические основы неорганической химии, т. 1, М.: «Академия», 2008
- [12] Третьяков Ю. Д. Неорганическая химия. Химия переходных элементов, кн. 2, М.: «Академия», 2007
- [13] Отчеты по 10-недельному практикуму прошлых лет