

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

отчет по десяти недельному практикуму:

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ РУБИНА И
БЛАГОРОДНОЙ ШПИНЕЛИ, ДОПИРОВАННОЙ
КАТИОНАМИ Cr^{3+} и Fe^{3+}**

Выполняли:

Трусова Алла
Каплина Мария
Тупикин Юрий

Руководители:

Ларионов Д.С.
Глазкова Я.С.

Москва, 2019

Содержание

Введение.....	3
Обзор литературы.	5
Твердые растворы.	5
Твердые растворы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	5
Смешанные оксиды со структурой шпинелей.....	7
Рентгеннофазовый анализ.....	9
Экспериментальная часть.....	12
Синтез $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$	12
Твердофазное спекание.	12
Аммиачное осаждение гидроксидов.....	13
Синтез замещённых шпинелей.....	15
Сплавление нитратов с предварительной гомогенизацией в растворе.....	17
Анализ результатов.....	18
Система $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$	18
Система MgAl_2O_4	19
Система $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$	20
Система $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$	22
Система $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Fe}_x\text{Cr}_x\text{O}_4$	24
Выводы.....	25
Благодарности	26
Список использованной литературы	27

Введение

Для кристаллических материалов характерно образование твердых растворов, которые являются соединениями переменного состава. Данное свойство часто используется при необходимости улучшения некоторых физических свойств материала (тепло- и электропроводимость, ферромагнетизм и др.), и в целях модификации его химических свойств, достижения необходимой микроструктуры. Вследствие этого особый интерес вызывают методы синтеза, которые учитывают особенности процесса: такие как, например, низкая скорость диффузии в твердофазных материалах, влияние заряда и радиуса атомов на скорость и степень замещения. Поэтому нами было решено исследовать методы синтеза твердых растворов состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и смешанных оксидов со структурой шпинелей. Таким образом, нами была поставлена следующая цель:

Цель работы: Получение навыков неорганического синтеза кристаллических соединений различными методами и их исследования с помощью рентгенофазового анализа.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

Задачи:

- Познакомиться с объектом исследования, планом выполнения задач и некоторыми вспомогательными приёмами.
- Провести обзор литературы, по результатам которого изучить химические и физические свойства твердых растворов состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и смешанных оксидов со структурой шпинелей.

- Изучить и обсудить различные методы синтеза оксидных материалов. Подобрать наиболее подходящие из них, основываясь на химических и физических свойствах материалов, рассмотреть преимущества и недостатки различных подходов.
- Синтезировать твёрдые растворы оксида хрома в оксиде алюминия.
- Синтезировать шпинели состава $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$, $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$ и $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Fe}_x\text{Cr}_x\text{O}_4$.
- Исследовать возможность образования твердых растворов при использовании в качестве замещающего атома атомы двух различных элементов, а также определить зависимость степени замещения от атомного радиуса данного элемента (в случае $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Fe}_x\text{Cr}_x\text{O}_4$).
- Исследовать фазовый состав полученных соединений с помощью рентгенофазового анализа (далее РФА).
- Сделать выводы о наличии или отсутствии замещения на основе результатов РФА, а также определить, какой из использованных методов является наиболее оптимальным для достижения заявленной цели.

Обзор литературы

Твердые растворы

Различают твердые растворы двух типов: замещения и внедрения. Отдельно рассматривается совмещение двух данных типов, при котором в кристаллическую решётку вносятся разнозарядные ионы. Твердые растворы внедрения получают заполнением междоузлий в кристаллической решетке другого компонента атомами с гораздо меньшими радиусами (примерами твердых растворов внедрения являются сталь, чугун и др.). Для образования твердых растворов замещения должны выполняться несколько необходимых условий таких, как одинаковый заряд атомов и их близкий размер (подробнее будет рассмотрено отдельно в каждом случае). Рассмотрим теперь каждый из синтезируемых составов подробнее:

Твердые растворы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Существование соединений переменного состава (т.е. соединений, состав которых не подчиняется закону постоянства состава Пруста), или нестехиометрических соединений, связано с точечными дефектами, образованием твердых растворов, с проведением процесса легирования. Твёрдые растворы, образующиеся между оксидами $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, являются примером *твёрдых растворов замещения*, т.е. однофазных многокомпонентных систем, в которых ионы одного компонента могут замещать ионы в кристаллической решётке другого компонента. Образование твёрдого раствора замещения говорит о *изоморфизме* веществ. Для существования изоморфизма необходимо, чтобы кристаллические структуры компонентов были одинаковыми (Al_2O_3 и Cr_2O_3 имеют структуру $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда)) и радиусы, замещающих друг

друга ионов различались не более чем на 15% ($r(\text{Al}^{3+}_{\text{(КЧ=6)}})=0,53\text{\AA}$, $r(\text{Cr}^{3+}_{\text{(КЧ=6)}})=0,615\text{\AA}$).

α -корунд – наиболее устойчивая форма оксида алюминия. Кристаллы α -корунда прозрачны, хорошо обрабатываются механически и бывают как бесцветными, так и окрашенными в зависимости от природы содержащихся в них примесей.

В системе минералогии корунд относится к классу “Простые оксиды” и является единственной природной модификацией глинозёма. Кристаллическая структура корунда имеет следующее строение: атомы кислорода образуют плотнейшую гексагональную упаковку, в октаэдрических пустотах её располагаются атомы алюминия.

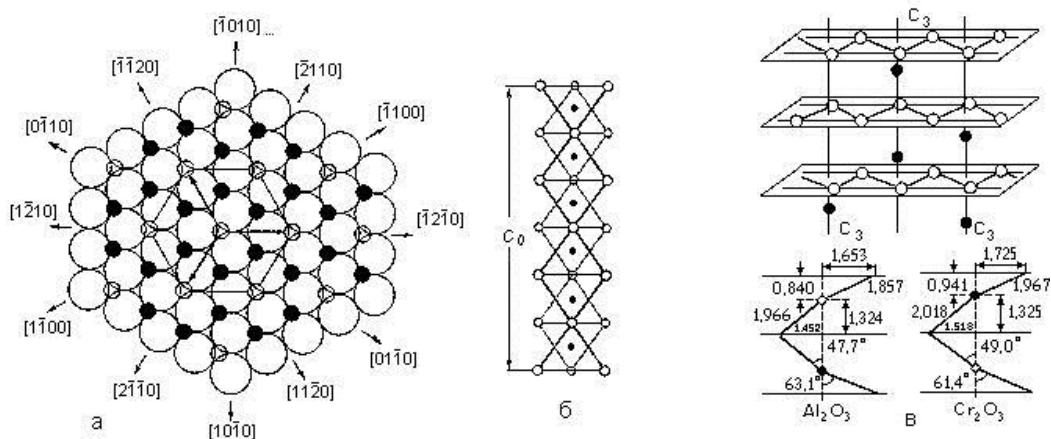


Рис. 1.1 а - проекция по оси с, б - проекция перпендикулярно оси с, в – координаты атомов

Корунд широко известен под названиями «сапфир» и «рубин», однако часто под рубином понимаются только твердые растворы $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ с x порядка 1%, т.к. именно такие соединения используются в оптике и ювелирном деле. Так же монокристаллы рубина применяются в лазерной технике в качестве активных элементов лазеров. Общую формулу рубина можно записать в виде $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$, где $x=(0;1)$. Оксиды $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Cr}_2\text{O}_3$ кристаллизуются в структуре корунда, однако радиус иона хрома несколько больше радиуса иона алюминия. Поэтому при замещении

алюминия хромом ион хрома оказывается не в центре октаэдра ионов O^{2-} решетки корунда, а немного смещается, следствием чего является возникновение напряжения и структурных искажений, возрастающих с увеличением концентрации хрома и приводящих к понижению симметрии кристалла.

На фазовой диаграмме с частичной растворимостью можно выделить три области α -раствор Al_2O_3 , β -раствор Cr_2O_3 и область сосуществования двух твёрдых растворов. На Рис. 1.2 представлена фазовая диаграмма $Cr_2O_3 - Al_2O_3$. Из графика видно, что, чтобы получить рубин, или раствор Cr_2O_3 в Al_2O_3 (α -раствор), нужно брать очень маленькое количество хрома.

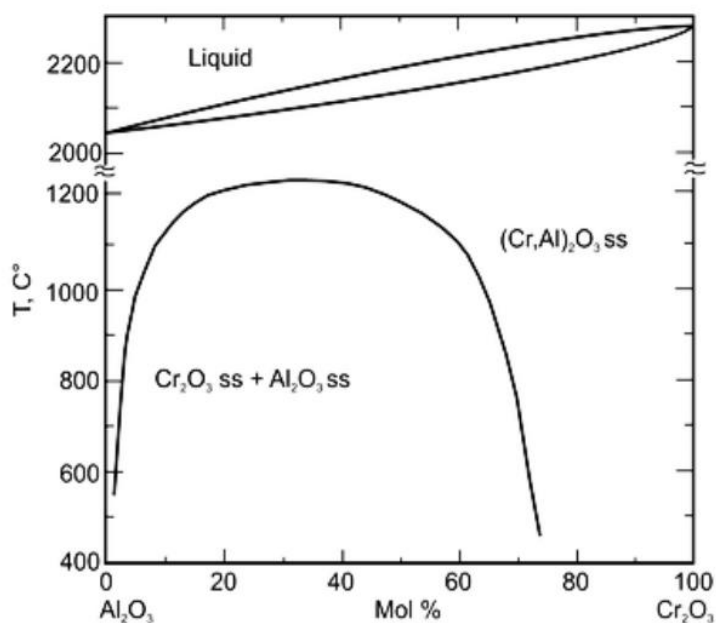


Рис. 1.2 Фазовая диаграмма $Cr_2O_3 - Al_2O_3$

Смешанные оксиды со структурой шпинелей

Соединения, принадлежащие к данному структурному типу, имеют общую формулу AB_2X_4 , где А и В – металлы, а $X = O, S, Se, Te$. Структура шпинели представляет собой кубическую плотнейшую упаковку анионов X , в пустотах которой расположены катионы А и В.

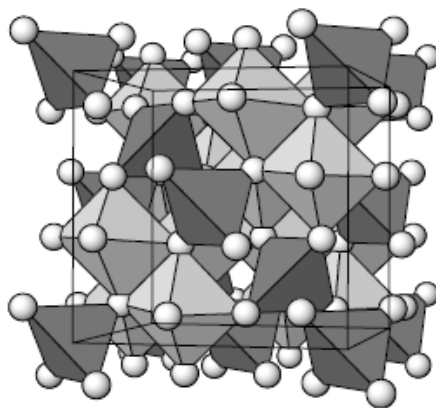


Рис. 1.3 Кристаллическая структура шпинели $MgAl_2O_4$. Атомы Mg находятся в центрах тетраэдров, Al – в центрах октаэдров из атомов кислорода

Катионы типа А (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) обычно двухзарядные, могут занимать тетраэдрические пустоты, а катионы типа В (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+}) обычно трехзарядные – октаэдрические пустоты.

Элементарная ячейка включает 32 аниона O^{2-} , которые образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими (катионы занимают $1/8$, то есть 8 пустот) и с 32 октаэдрическими пустотами (катионы занимают $1/2$, то есть 16 пустот).

Шпинель, в которой катионы типа А занимают исключительно тетраэдры, а катионы типа В – октаэдры, называют нормальной шпинелью и обозначается $A[B_2]O_4$ (в квадратные скобки заключены ионы, находящиеся в октаэдрических пустотах). Если половина В-катионов расположена в тетраэдрических позициях, а в октаэдрах находится поровну А и В катионов – $A[AB]O_4$, то такую шпинель называют обращенной. Кроме того, существует промежуточный между этими типами случай: тип смешанной шпинели $A_{1-x}B_x[A_xB_{2-x}]O_4$. При невысоких температурах тип шпинели можно определить, используя представления теории кристаллического поля.

Замещенные шпинели используются как термостойкие красители, т.к. благодаря степени замещения хромофора (замещенного атома, придающего образцу окраску) можно варьировать оттенок. В качестве

хромофоров используют ионы переходных металлов (d- и f-элементов). Так же практический интерес к шпинелям обусловлен их уникальными физическими свойствами. Шпинели, имеющие в своём составе ионы переходных металлов, являются ферромагнетиками и, в тоже время, имеют низкую электропроводность, что обуславливает их применение в радиотехнике.

Рентгенофазовый анализ

Одним из экспериментальных методов получения данных о структуре и динамике кристаллической решетки твердых тел является рентгенофазовый анализ. Для исследования требуется очень небольшое количество вещества, которое в процессе проведения аналитической операции не разрушается. Основным методом рентгенофазового анализа служит метод порошка (метод Дебая-Шеррера), когда монохроматический пучок рентгеновских лучей направляют на поликристаллический образец.

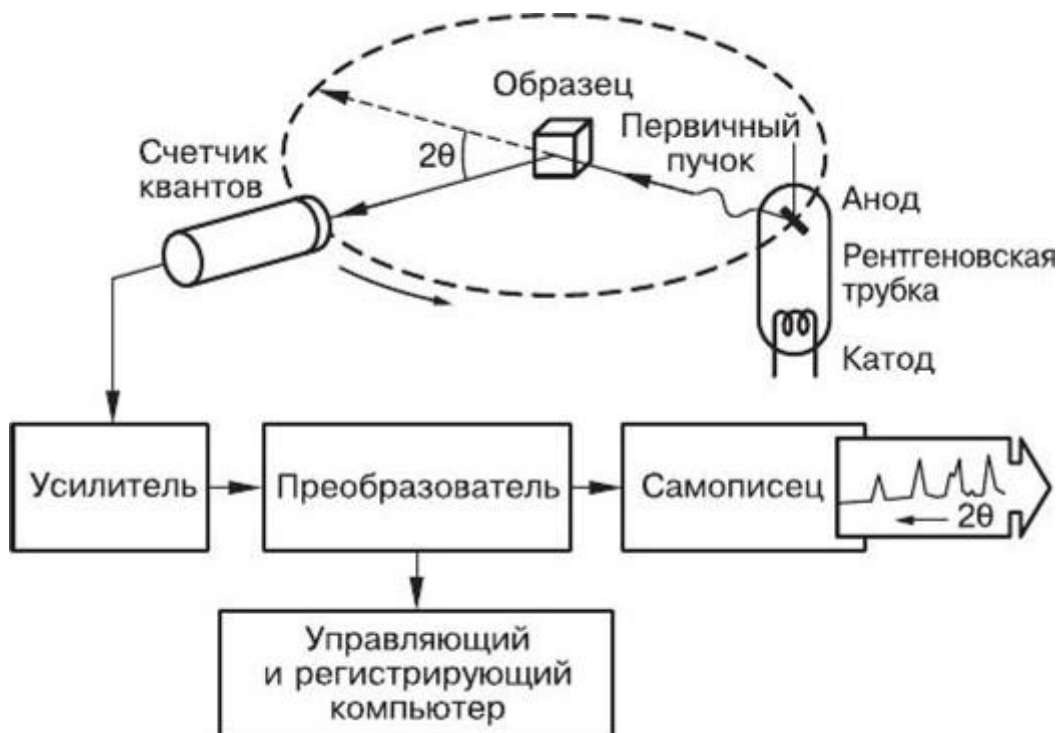


Рис. 1.4 Принципиальная схема дифрактометра

Когерентно рассеянные рентгеновские лучи интерферируют между собой, при этом дифракционной решеткой для рентгеновского излучения

служит кристаллическая решетка, поскольку межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения. Так как кристаллы, из которых состоит образец, очень малы, то в исследуемом объеме образца их оказываются десятки миллионов. Следовательно, всегда имеются их любые ориентировки по отношению к лучу, в том числе и те, которые удовлетворяют закону Вульфа – Брэгга, устанавливающему зависимость между длиной волны рентгеновских лучей (λ), межплоскостными расстояниями (d) и углом скольжения пучка рентгеновских лучей (θ) по отношению к отражающей плоскости:

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

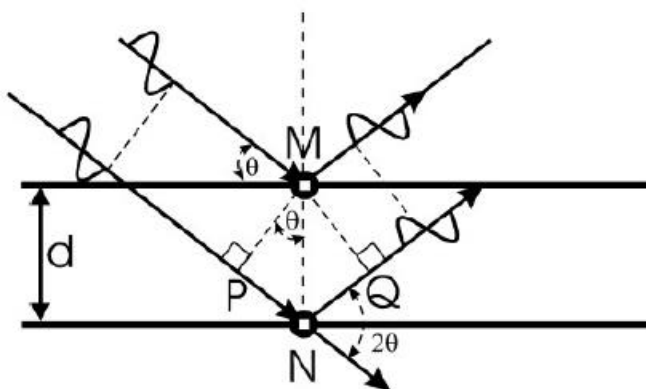


Рис. 1.5 Схема дифракции

Из дифракционной картины (зависимости интенсивности сигнала от угла отражения) можно найти межплоскостные расстояния, и на их основе определить структуру вещества. Межплоскостные расстояния в кристалле связаны с параметрами элементарной ячейки. Так, для кристалла кубической сингонии, межплоскостные расстояния для плоскости, заданной индексами Миллера hkl , межплоскостное расстояние связано с параметром решетки по формуле:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Форма пиков, в частности их ширина на полувысоте связана с размерами кристаллитов согласно уравнению Шеррера:

$$\beta = \frac{K\lambda}{l \cos \theta}$$

Где l – средний размер кристаллов, K – безразмерный коэффициент формы частиц, β – ширина рефлекса на полувысоте (полная ширина на уровне половинной амплитуды). Из этого уравнения, справедливого для кристаллитов не больше 0,1 – 0,2 мкм в диаметре, следует, что для малого размера кристаллитов будут наблюдаться уширенные пики.

Закон Вегарда

Закон Вегарда – эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между параметрами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов. К примеру, для параметра решетки a кристалла кубической сингонии (к примеру, шпинели вида $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$) закон принимает вид:

$$a_{\text{MgAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4} = x \times a_{\text{MgCr}_2\text{O}_4} + (1 - x) \times a_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$$

Где x – содержание хрома, $a_{\text{MgAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4}$ – параметр ячейки твердого раствора, $a_{\text{MgCr}_2\text{O}_4}$ и $a_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$ – параметры ячейки веществ с крайним положением замещения.

Закон Вегарда справедлив в предположении сходных кристаллических структур для обоих компонентов твердого раствора. Таким образом, параметры кристаллической решётки твёрдого раствора материалов с одинаковой структурой решётки, могут быть найдены путём линейной интерполяции между параметрами решётки исходных соединений.

Экспериментальная часть

Синтез $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$

Для получения твёрдых растворов состава $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$ с $x=0,02$ и $x=0,06$ были использованы два способа, так как мы хотели на практике исследовать недостатки и достоинства двух основных методов гомогенизации: механической и химической. В каждом из синтезов навески прекурсоров были рассчитаны для получения 1 г конечного продукта с 20%-ым избытком.

Твердофазное спекание.

Твердофазное спекание представляет собой метод механической гомогенизации. Общую схему проведенного синтеза рубина из дихромата аммония и девятиводного нитрата алюминия можно представить в виде следующей схемы:

- a) Получение оксида хрома (III) по реакции разложения дихромата аммония при 170-180°C: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- b) Навеска рассчитанного количества прекурсоров по массе.
- c) Механическая гомогенизация путём тщательного перетирания в фарфоровой ступке. Полученные порошки имели светло-зеленый цвет, насыщенность которого зависит от значения x .
- d) Помол в планетарной мельнице для лучшей гомогенизации смеси и механической активации трудноинициируемой твердофазной реакции.
- e) Обжиг полученных порошков на газовой горелки в вытяжном шкафу, в процессе которого происходит разложения нитрата алюминия (температура разложения 150-200°C) по реакции:
$$4\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$$

В результате этого процесса выделялся бурый газ и порошки приобрели структуру твёрдой пористой губки насыщенного зелёного цвета.

- f) Процесс перетирания и обжига был повторён ещё раз.
- g) Полученные после первичного обжига на газовой горелке смесь оксидов была ещё раз перетерта, и отправлена на обжиг в печь на 900°C и 1200°C (обжиг продолжался 2 часа) (обжиг в первом случае проводился для подтверждения данных фазовой диаграммы о невозможности получения целевого вещества).

Уравнение реакции спекания оксидов имеет общий вид:

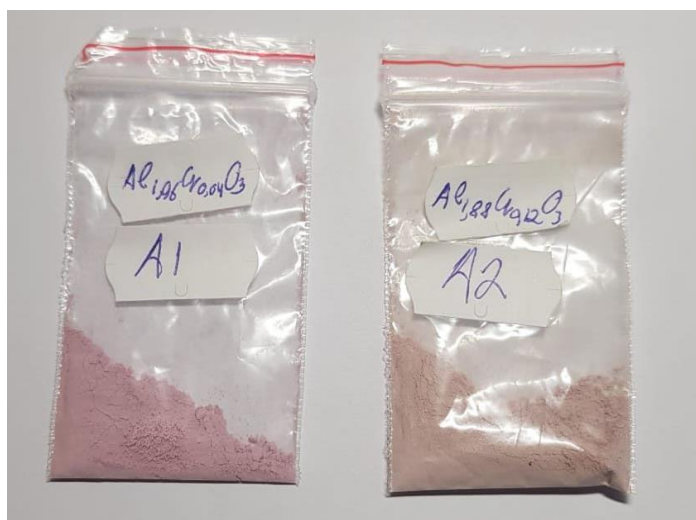
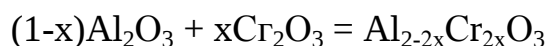


Рис. 2.1 Образцы после обжига

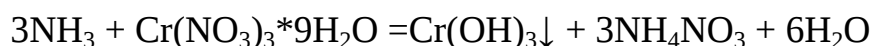
Аммиачное осаждение гидроксидов

Альтернативным методом синтеза был выбран метод аммиачного осаждения, который является одним из методов химической гомогенизации. Общую схему проведенного синтеза рубина из девяти водного нитрата хрома и девяти водного нитрата алюминия можно представить в виде следующей последовательности:

- а) Перекристаллизация перекурсоров для получения кристаллогидратов с точным составом.

- b) Навеска рассчитанного количества прекурсоров по массе
c) Растворение полученных смесей в дистиллированной воде.
При этом получают свето-голубые прозрачные растворы.

- d) Эти растворы были прилиты к разбавленному раствору аммиака (под тягой). После чего выпал тёмной серо-синий хлопьевидный осадок. Уравнение происходящих реакций:



На этом шаге важно использовать разбавленные растворы и не брать избыток аммиака, иначе образуются аммиачные комплексы $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. В таком нарушается стехиометрия веществ в полученном осадке, так как ионы металлов остаются в растворе.

- e) Полученные осадки при комнатной температуре фильтровали на бумажном фильтре.
f) Осадки просушивали в сушильном шкафу в течение несколько часов. Полученные твердые образцы были перетерты в агатовой ступке. Затем порошки были помещены в тигли и прокаливались на газовой горелке. В результате чего, если в полученных осадках были примеси нитраты аммония, то это вещество разложилось по реакции $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ (температура протекания реакции около 200°C)
g) Образцы ещё раз были перетёрты и отправлены на обжиг в алундовых тиглях в печь при 1200°C (обжиг продолжался 2 часа).

Уравнение реакции спекания гидроксидов имеет общий вид (первой стадией этого процесса является разложение гидроксидов до оксидов, второй – спекание оксидов в одну

кристаллическую решётку): $2(1-x)\text{Al}(\text{OH})_3 + 2x\text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Синтез замещённых шпинелей

Нами были получены следующие соединения:

<i>Соединение</i>	<i>Использованные методы получения и общее уравнение процесса</i>	<i>Значения X, для которых был использован данный метод</i>
MgAl_2O_4	Твердофазное сплавление нитратов: $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{MgAl}_2\text{O}_4 + 8\text{NO}_2 + 24\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$	-
$\text{MgAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$	Твердофазное сплавление аммонийных шенитов: $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2x(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + (2-2x)\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{MgAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2 + 4\text{NH}_3 + 32\text{H}_2\text{O}$	0,1 0,3 0,5 0,7 0,9
	Соосождеие гидроксидов аммиаком: а) $3\text{NH}_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ $3\text{NH}_3 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NH}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ б) $(2-2x)\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2x\text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{MgAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	0,1 0,3 0,5 0,7 0,9

	Сплавление нитратов с предварительной гомогенизацией в растворе: $(2-2x)Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 2xCr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O =$ $MgAl_{2-2x}Cr_{2x}O_4 + 8NO_2 + 24H_2O + 2O_2$	0,1 0,5
$MgAl_{2-2x}Fe_{2x}O_4$	Соосожжение гидроксидов с дальнейшей спрессовкой (Для лучшего прохождения твердофазной реакции, было решено спрессовать таблетки, которые позволили достичь большей площади соприкосновения поверхности реагирующих веществ и, как следствие, лучшего протекания реакции): a) $3NH_3 + Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = Al(OH)_3 \downarrow + 3NH_4NO_3 + 6H_2O$ $3NH_3 + Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = Fe(OH)_3 \downarrow + 3NH_4NO_3 + 6H_2O$ $2NH_3 + Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = Mg(OH)_2 \downarrow + 2NH_4NO_3 + 3H_2O$ b) $(2-2x)Al(OH)_3 + Mg(OH)_2 + 2xFe(OH)_3 = MgAl_{2-2x}Fe_{2x}O_4 + 4H_2O$	0,1 0,3 0,5 0,7 0,9
$MgAl_{2-2x}Fe_xCr_xO_4$	Твердофазное сплавление нитратов: $(2-2x)Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + xCr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + xFe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O =$ $MgAl_{2-2x}Fe_xCr_xO_4 + 8NO_2 + 24H_2O + 2O_2$	0,25 0,5

Сплавление нитратов с предварительной гомогенизацией в растворе

Методы синтеза соосозданием гидроксидов и твердофазным сплавлением осуществлялись аналогично методам синтеза рубина.

Поэтому обратим внимание на метод синтеза посредством сплавления нитратов с предварительной гомогенизацией в растворе.

План синтеза приведён ниже:

- a) Перекристаллизация перекурсоров для получения кристаллогидратов с точным составом.
- b) Были сделаны навески рассчитанного количества нитратов.
- c) Смеси нитратов растворили в дистиллированной воде.
- d) Растворы перелили в фарфоровые чашки и выпаривали практически до испарения всей воды.
- e) Фарфоровые чашки прокаливались на газовой горелке в вытяжном шкафу до полного испарения жидкости.
- f) Полученные порошки перетёрли и поместили в алундовые тигли, отжиг на горелке продолжали ещё некоторое время.
- g) После прекращения выделения бурого газа образцы били остужены до комнатной температуры, ещё раз перетёрты и отправлены на отжиг при температуре 1200°C в печь (обжиг продолжался 2 часа).

Анализ результатов

Снятие рентгенограмм проводилось на рентгеновском дифрактометре D/MAX-2500V/PC с вращающимся анодом ultraX 18. Данные РФА обрабатывали в программе WinXpow и OriginPro 2018. По данным РФА были рассчитаны параметры кристаллической решетки.

Система $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$

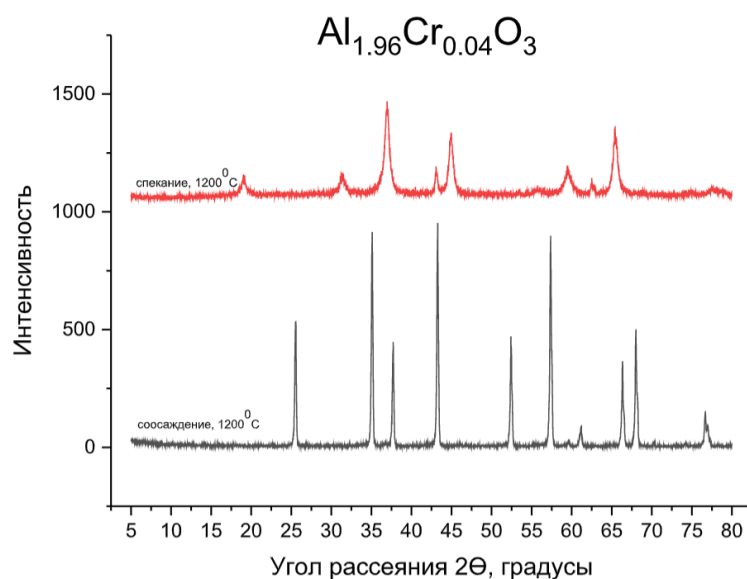


Рис. 3.1 РФА для образцов состава $\text{Al}_{1,69}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_4$

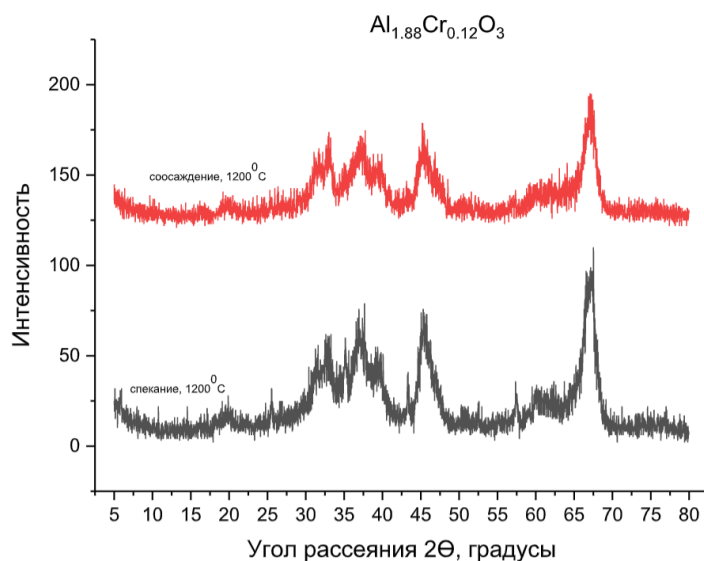


Рис. 3.2 РФА для образцов состава $\text{Al}_{1,88}\text{Cr}_{0,12}\text{O}_4$

В реакциях образования соединений состава $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$ как уже ранее отмечалось (и подтверждалось данными фазовой диаграммы) крайне важно попасть в узкую область существования твердых растворов замещения, в которых массовая доля хрома не должна превышать 8%. Этим можно объяснить результаты обработки РФА: при использовании метода соосаждения гидроксидов качество целевого продукта синтеза заметно уступает таковому в методе твердофазного спекания, потому что при совместном осаждении происходит выпадение не всей возможной массы осадка в следствие ПР и других факторов, что, в свою очередь, влечет изменение стехиометрии и появление в системе дополнительных фаз, что и продемонстрировано на рис. 3.1. При спекании же из-за дополнительной гомогенизации смеси в планетарной мельнице достигается максимальная площадь соприкосновения реагентов, а потери сводятся к минимуму.

Система MgAl_2O_4

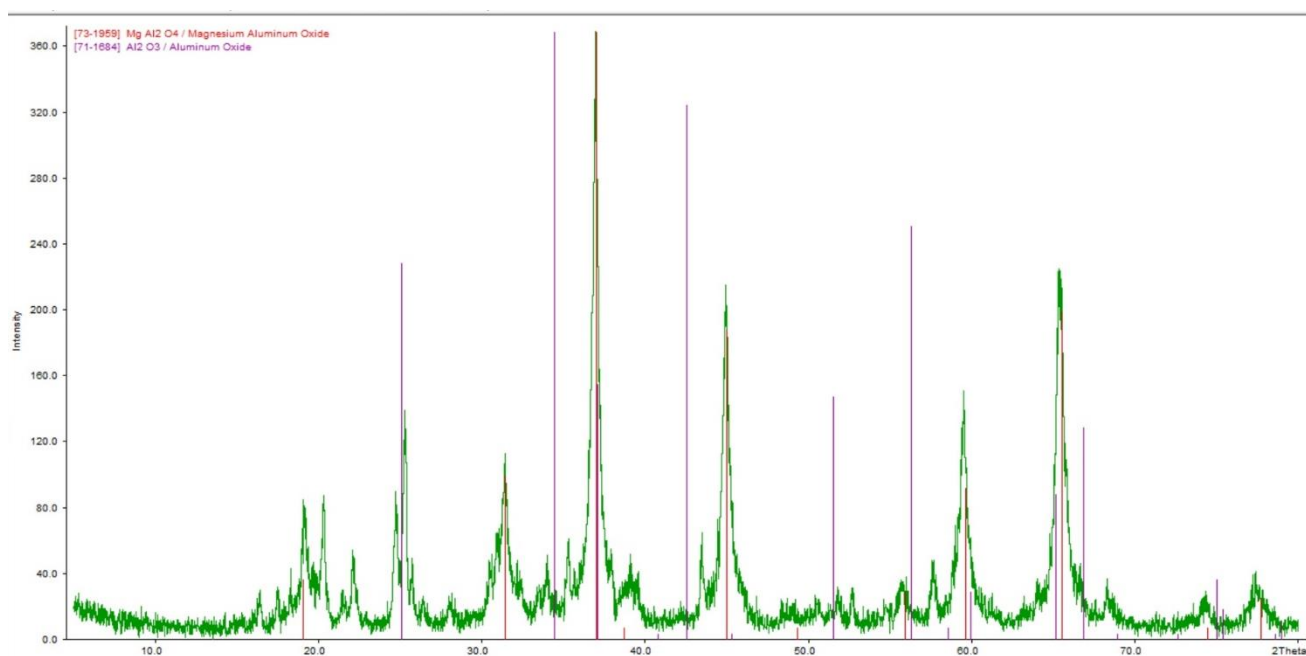


Рис. 3.3 РФА для образца состава MgAl_2O_4

Образец состава MgAl_2O_4 , полученный методом твердофазного сплавления нитратов, согласно рентгенограмме имеет незначительные примеси оксида алюминия. Это, по нашему мнению, может быть связано с нестехиометрией прекурсоров.

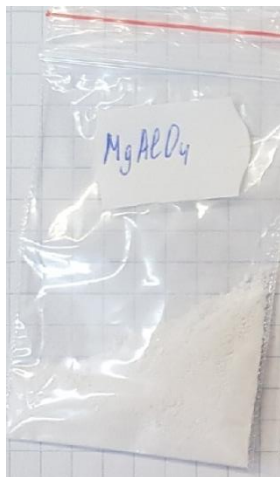


Рис. 3.4 РФА для образцов состава MgAl_2O_4

Система $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$

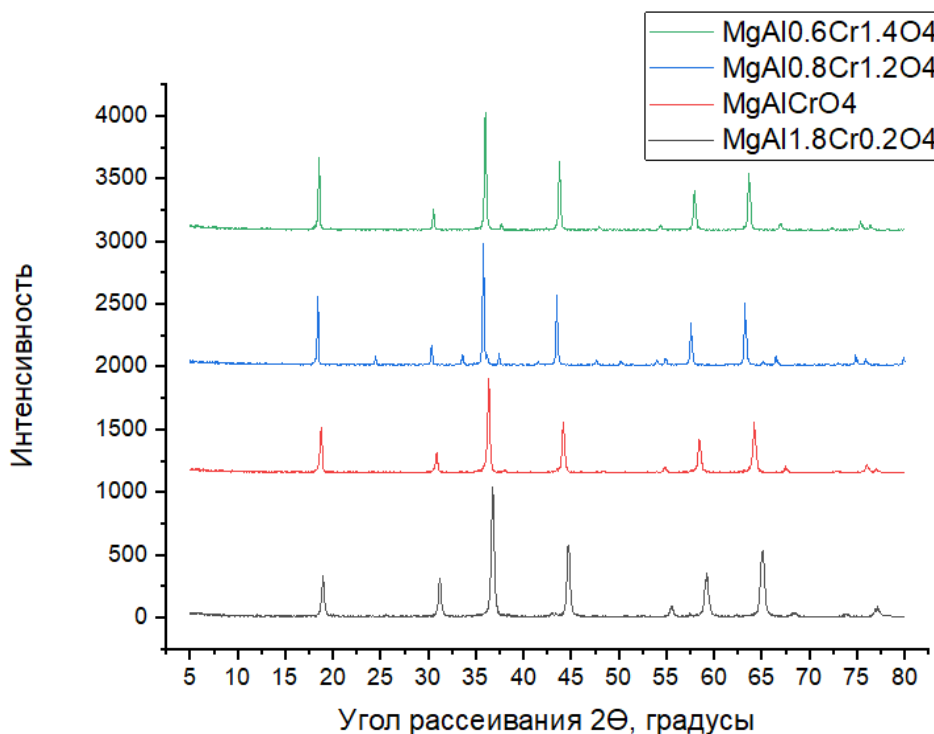


Рис. 3.5 РФА для образцов состава $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ (спекание шенитов при 1200°C)

Ион хрома Cr^{3+} более крупный, чем ион алюминия Al^{3+} ($r(\text{Cr}^{3+}) = 0,61\text{\AA}$, $r(\text{Al}^{3+}) = 0,53\text{\AA}$), следовательно, стоит ожидать увеличения межплоскостного расстояния и, соответственно, уменьшения угла рассеяния. Сопоставление рентгенограмм для соединений с различной долей хрома подтверждает это предположение.

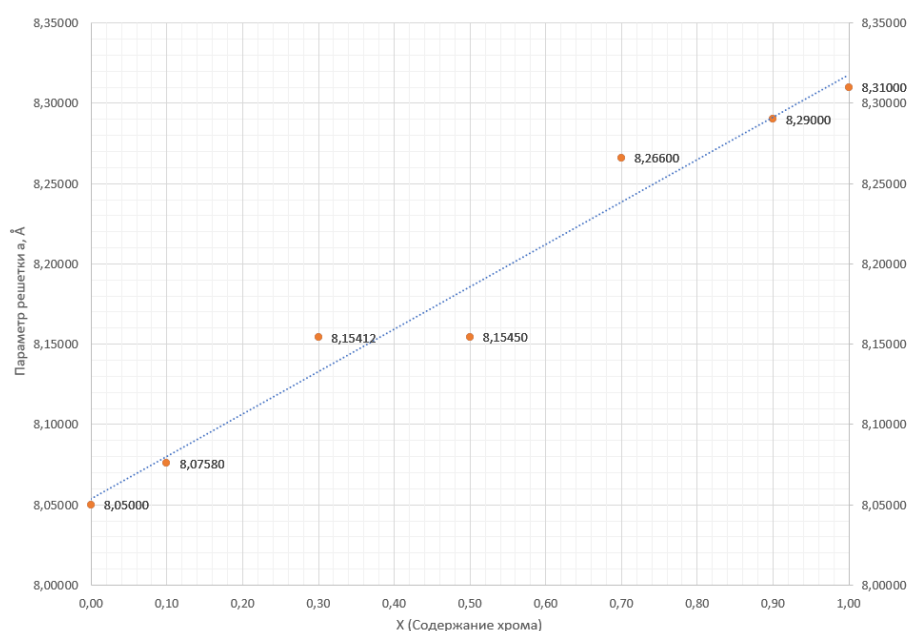


Рис 3.6 Зависимость параметра решетки от содержания хрома для $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$

Зависимость параметра решетки a от содержания хрома приведена на Рис.3.6. Значения для $x = 0$ ($a = 8,0500$) и $x = 1$ ($a = 8,3100$) – эталонные данные для шпинелей MgAl_2O_4 и MgCr_2O_4 . Согласно этим данным, между параметром решетки и долей хрома существует четкая линейная корреляция, что свидетельствует о справедливости закона Вегарда для этих соединений.

Система $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$

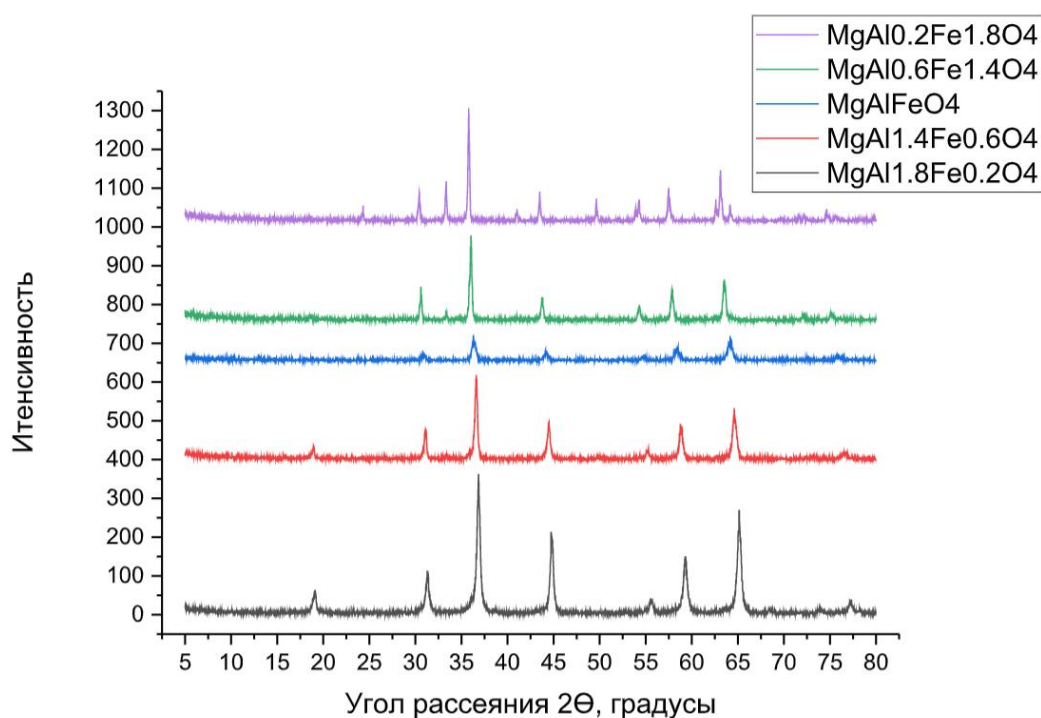


Рис. 3.7 РФА для образцов состава $\text{MgAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ (Соосождение гидроксидов с дальнейшей спрессовкой, отжиг при 1200°C)

Метод синтеза путём соосождения гидроксидов с дальнейшей прессовкой образцов в таблетки показал свою эффективность для данной системы. Большинство образцов, полученных в ходе данного эксперимента являются однофазными (рис 3.8).

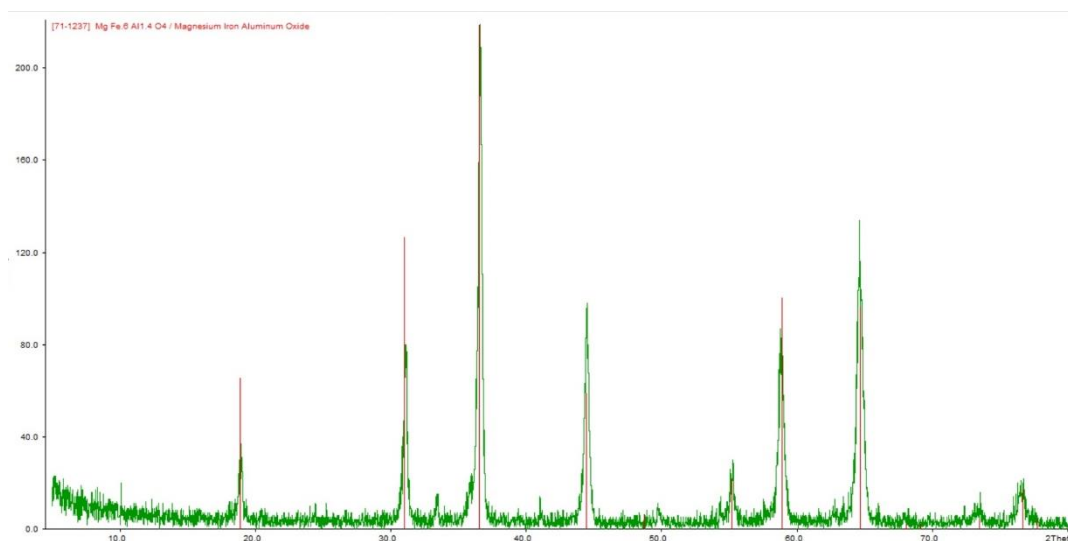


Рис. 3.8 РФА для образца состава $\text{MgAl}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_4$

Нами был произведён расчет параметра кристаллической решётки. Полученные данные согласуются с законом Вегарда, что иллюстрирует Рис. 3.9.

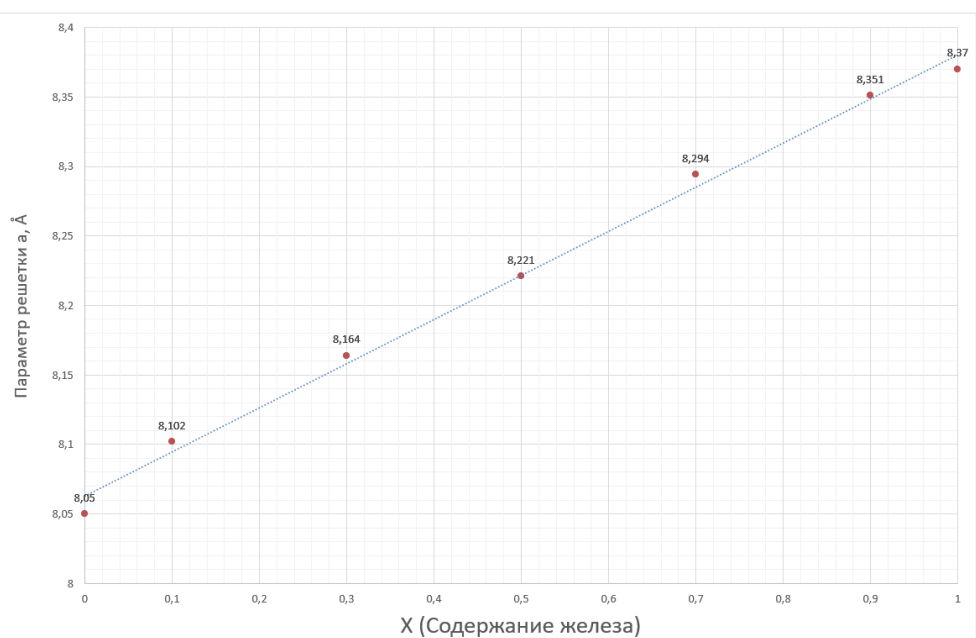


Рис 3.9 Зависимость параметра решетки от содержания железа для $MgAl_{2-2x}Fe_{2x}O_4$

Система $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Fe}_x\text{Cr}_x\text{O}_4$

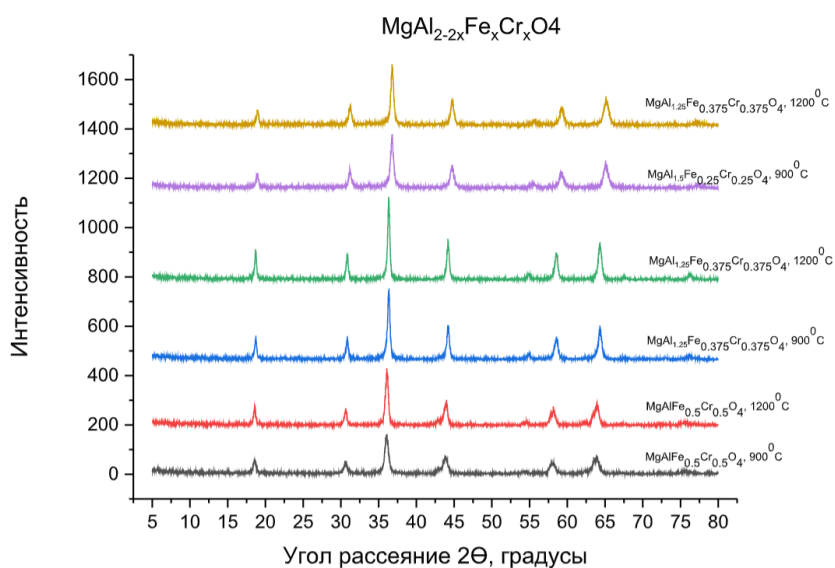


Рис. 3.10 РФА для образцов состава $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Fe}_x\text{Cr}_x\text{O}_4$ (твердофазное сплавление нитратов)

Проанализировав рентгенограммы образцов, полученных в ходе исследования системы $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Fe}_x\text{Cr}_x\text{O}_4$, мы пришли к выводу о том, что замещение ионов алюминия ионами железа и хрома прошло почти равноценно, однако обнаружены избытки оксида железа, что говорит о том, что ион Fe^{3+} труднее встраивается в кристаллическую решётку шпинели.

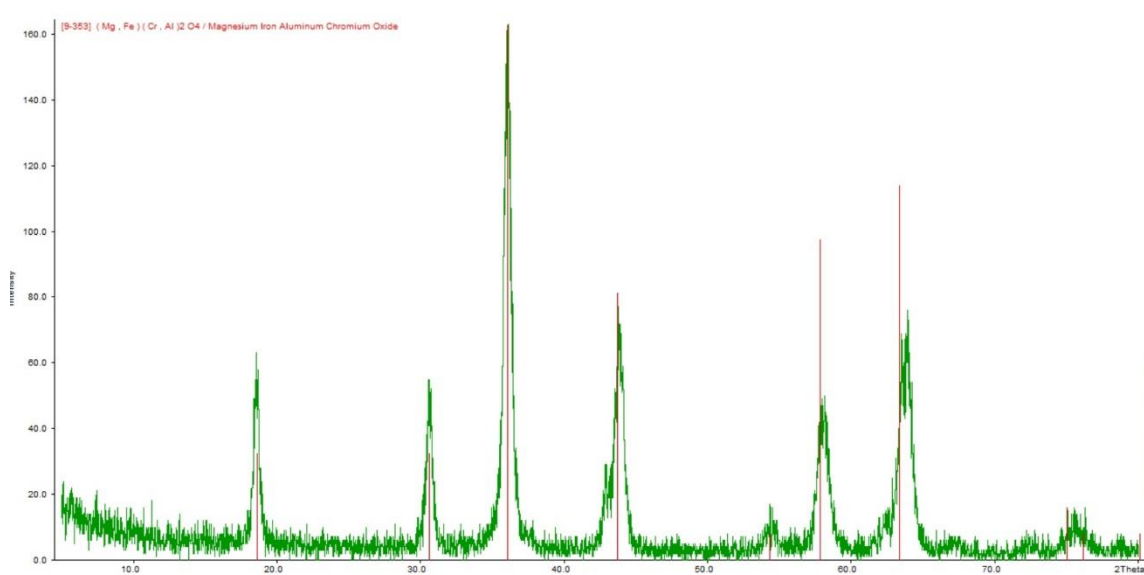


Рис. 3.11 РФА для образца состава $\text{MgAlFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$

Выводы

Выполнен синтез твёрдых растворов оксида хрома в оксиде алюминия, синтезировать шпинели состава $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$, $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$ и $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Fe}_x\text{Cr}_x\text{O}_4$

- Приобретены навыки работы в химической лаборатории в составе группы из трёх человек.
- Произведено исследование фазового состава полученных соединений с помощью рентгенофазового анализа.
- Обработано достаточно большое количество данных в программе WinXPOW и приобретен начальный опыт работы в ней.
- Результаты синтезов проанализированы, сделаны выводы об оптимальных методиках получения рассмотренных твердофазных материалов, а также отмечены основные преимущества и недостатки различных методов синтеза, выяснены их причины.

Благодарности

Приносим огромную благодарность за помощь в выполнении практикума:

- Ларионову Дмитрию Сергеевичу и Глазковой Яне Сергеевне за моральную поддержку и советы по проведению синтеза;
- сотрудникам практикума: Дмитрию Станиславовичу Зимбовскому и Елене Сергеевне Кузнецовой;
- Татьяне Викторовне Филипповой и другим сотрудникам кафедры неорганической химии Химического факультета за проведение РФА;
- аспирантам ФНМ за помощь в освоении необходимых программ и за помощь при проведении анализа полученных результатов;
- коллегам по группе за позитивный настрой.

Список использованной литературы

1. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д.), Издательский центр «Академия», 2004.
2. Отчеты прошлых лет
3. Методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента», Д.О.Чаркин, А.И.Баранов, П.С.Бердоносков, 2007.
4. Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1965.
5. Учебное пособие для студентов первого курса «Элементы химии твёрдого тела» В.И. Путляев, И.Э.Грабой, 2002.
6. Химия твердого тела, А. Вест — М.: «Мир», 1988
7. Курс теории коррозии и защиты металлов. Жук Н.П. 1976.