

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

Отчет по десятинедельному практикуму

Синтез соединений на основе оксидов никеля, цинка, алюминия

Работу выполнили: Есин Николай, Шатахян Артем

Научные руководители: Жиров А.И., Померанцева Е.А.

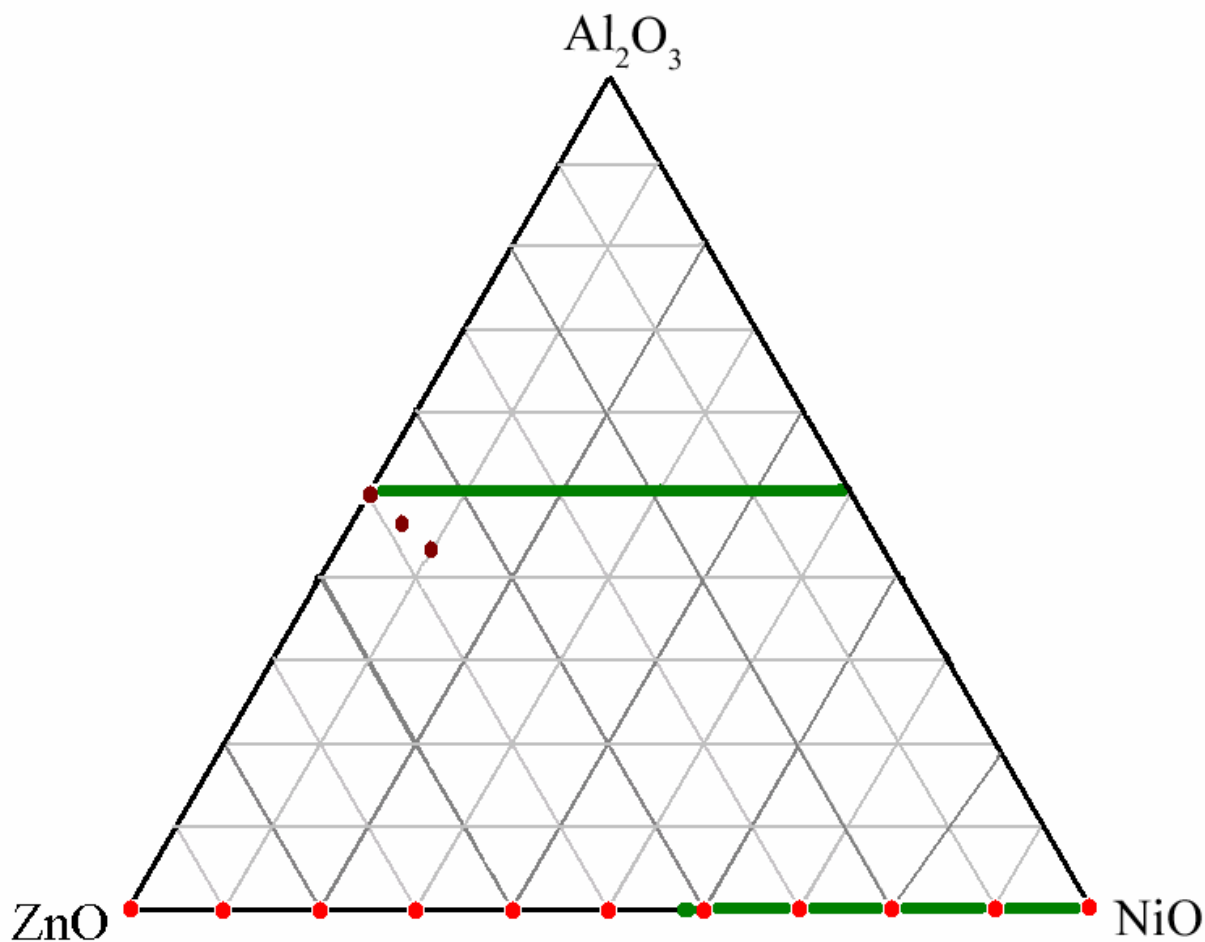
Москва
2003 г.

Содержание

Введение	3
Литературный обзор	4
Обсуждение результатов	7
Экспериментальная часть	10
Выводы. Пожелания	12
Список литературы	13

Введение

Целью нашей работы являлось исследование квазитройной системы NiO-ZnO-Al₂O₃. В связи с этим ставились две задачи: изучение возможности внедрения Ni в позиции Al в ZnAl₂O₄, и изучение образования твердых растворов Ni_xZn_{1-x}O.



На данной диаграмме состояния трехкомпонентной системы NiO-ZnO-Al₂O₃ жирными линиями показаны описанные в литературе вещества, а жирными точками – соединения, которые мы планировали получать.

Литературный обзор

Шпинельная структура

Термин «шпинельная структура» происходит от названия минерала $MgAl_2O_4$, который кристаллизуется в кубической системе.

Среди природных минералов различают благородную, обыкновенную, хромовую, цинковую шпинели; некоторые разновидности считаются драгоценными камнями.

Структура шпинели была впервые изучена Брэгом и Нишикава, ее элементарная ячейка содержит восемь «молекул» $(A^{II}, B_2^{III})O_4$. Относительно большие ионы кислорода образуют гранецентрированную кубическую решетку. В такой плотно упакованной кубической структуре существуют два вида пустот (мест): тетраэдрические и октаэдрические, окружение которых состоит из четырех и шести ионов кислорода соответственно. На каждые 32 атома кислорода в плотнейшей упаковке приходятся 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты, но в пространственной группе шпинели существуют эквивалентные позиции только для 8 атомов с тетраэдрической и 16 атомов с октаэдрической координацией. То есть в тетраэдрических позициях находятся атомы А, а в октаэдрических –

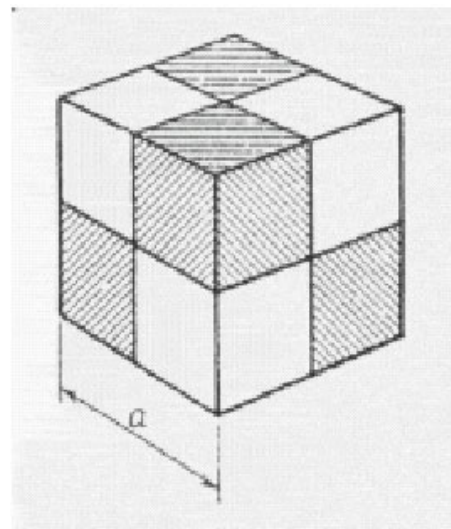


Рис. 1. Схематическое изображение элементарной ячейки шпинельной структур.

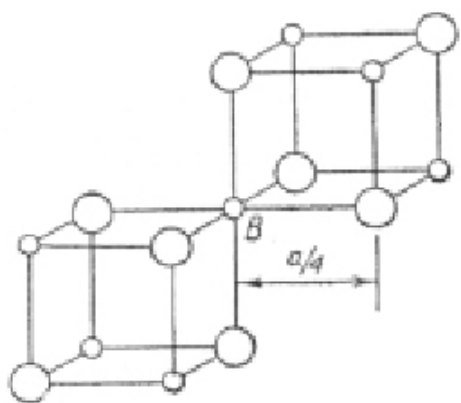


Рис. 2. Ближайшее окружение катиона, находящегося в октаэдрическом узле шпинельной структуры. Большие кружки - ионы кислорода, малые кружки - ионы металла в октаэдрических узлах.

атомы В. Шпинели MAI_2O_4 , где $M = Mg, Fe, Co, Mn$ или Zn , имеют именно такую структуру, но у некоторых шпинелей атомы А и В расположены по-другому. В таких структурах восемь тетраэдрических позиций заняты не атомами А, а половиной атомов В; оставшая половина атомов В вместе с атомами А статистически размещена по 16 октаэдрическим позициям. Такие «обращенные» шпинели обычно обозначают формулой $B(AB)O_4$, чтобы отличить их от шпинелей первого типа AB_2O_4 .

Тип шпинели характеризуется параметром λ , который равен доле атомов В, находящихся в

тетраэдрических пустотах; в некоторых работах используется степень инверсии ($y=2\lambda$). Для обычной шпинели $\lambda = 0$, для обращенной - $\lambda = 1/2$. Параметр λ может иметь и промежуточные значения, и для данной шпинели не обязательно постоянен, а в некоторых случаях может меняться при соответствующей термической обработке.

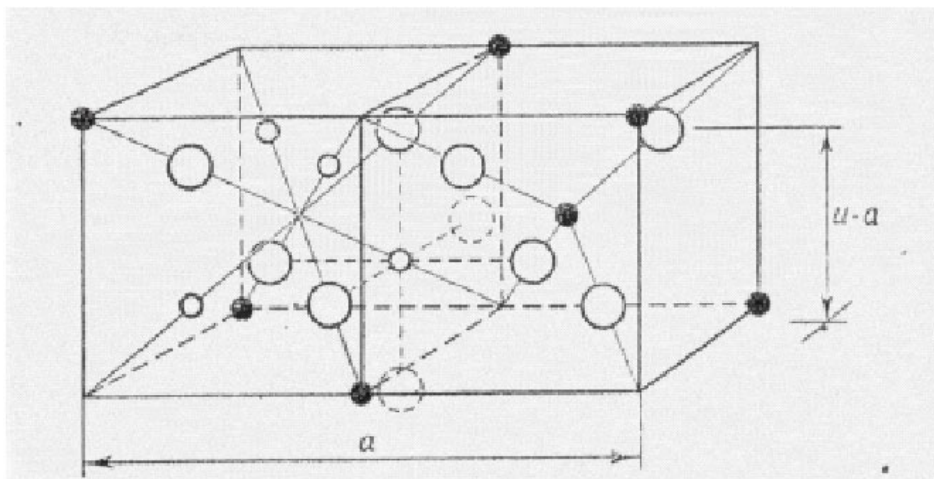


Рис. 3. Два октанта шпинельной структуры. Большими светлыми кружками обозначены ионы кислорода, малыми светлыми и черными - ионы металла в октаэдрических и тетраэдрических узлах соответственно.

Для описания структуры удобно разделить элементарный куб с ребром a на восемь октантов с ребрами, равными $a/2$, как показано на рис. 1. Анионы кислорода размещаются одинаково во всех октантах. Каждый октант содержит четыре аниона, которые образуют тетраэдр, как показано на рис. 2. Ребро гранецентрированного куба, образованного ионами кислорода, равно $a/2$. Октанты в элементарной ячейке, которые имеют только одно общее ребро, в отношении расположения катионов идентичны (см. рис. 1). На рис. 3 показано положение ионов в двух смежных октантах; видно, что тетраэдрические узлы в одном из октантов находятся в его центре и в четырех из восьми вершин. В смежном октанте центральное место ионом металла не занято, но половина угловых мест заполнена. Четыре иона металла располагаются на четырех пространственных диагоналях в положениях, аналогичных, но противоположных (относительно центра куба) положениям ионов кислорода, то есть на расстояниях, равных одной четверти длины диагонали от вершины куба. Поэтому кислород и «октаэдрические» ионы металла в этом октанте образуют куб с ребром $a/4$. Окружение иона, находящегося в тетраэдрическом узле, другими ионами имеет строго кубическую симметрию. Этого нельзя сказать об окружении иона в октаэдрическом узле. Окружение «октаэдрических» ионов в идеальной решетке имеет кубическую симметрию в отношении ионов кислорода и не имеет такой симметрии в отношении ближайших ионов металла, что демонстрирует рис. 3.

Структура NiAl_2O_4 очень близка к неупорядоченной, для которой $\lambda=0,33$. То есть структура NiAl_2O_4 может быть представлена, как $[\text{Al}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}]_{\text{тетр}}[\text{Ni}_{0,67}\text{Al}_{1,33}]_{\text{окт}}\text{O}_4$. Поэтому мы предполагали, что Ni может замещать Al в октаэдрических позициях в шпинели ZnAl_2O_4 .

Система $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Исследования образования твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, проводившиеся ранее, показали, что на основе NiO образовывается твёрдый раствор с содержанием ZnO до 41%, а об образовании растворов на основе ZnO точных данных нет. Эти соединения представляют интерес своими полупроводниковыми свойствами. В частности, сопротивление ZnO составляет величину, на пять порядков меньшую чем у NiO , а плавное внедрение одного оксида в другой не меняет общего сопротивления раствора, но, достигая некоторого значения, происходит скачкообразное изменение электрических свойств раствора.

Основная методика, применяемая ранее для получения данных твёрдых растворов, заключается в прямом спекании соответствующих оксидов, взятых в известном соотношении. Этот метод, во-первых, занимает достаточно много времени (неоднократное перетирание веществ с последующим неоднократным спеканием), во-вторых, не даёт значительной меры гомогенизации оксидов, что является ключевым моментом в подобного рода работах. В нашей же работе, для получения смеси оксидов был предложен метод соосаждения соответствующих оксалатов Zn и Ni , и дальнейшее их прокаливание и отжиг. Преимущество данного метода заключается в высокой степени гомогенизации получаемых продуктов, а также в достаточно простом и не сложном пути синтеза в целом.

Обсуждение результатов

Изучение возможности внедрения Ni в позиции Al в ZnAl_2O_4

Для получения гомогенной смеси оксидов цинка, никеля, алюминия был использован метод совместного прокаливания цинкаммонийных и никельаммонийных шенитов и алюмоаммонийных квасцов. Спеканием полученной смеси оксидов были получены три образца состава $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4-x/2}$, где $x=0; 0,1; 0,2$.

Основным методом анализа полученных веществ была спектроскопия диффузного отражения (СДО). Первоначально, спекание оксидов проводилось при 900°C . Однако по данным СДО было установлено, что при этой температуре никель не встраивается в структуру шпинели ZnAl_2O_4 , так как на спектрах (диаграмма 1) синтезированных веществ видны лишь пики, соответствующие Ni в октаэдрических пустотах (NiO : 13500, 14900, 24600 cm^{-1}) и Zn - в тетраэдрических (ZnAl_2O_4 : 26800 cm^{-1}).

Поэтому вещества были подвергнуты отжигу при более высокой температуре (1200°C). На спектрах данных соединений (диаграмма 2) видно смещение пиков Zn, а также появление пиков, соответствующих Ni в тетраэдрических пустотах ($[\text{Ni}(\text{OCN})_4]^{2-}$: 9460, 12800, 15600, 16800 cm^{-1}). Эти данные показывают, что, вероятно, при отжиге при температуре 1200°C никель встраивается в позиции цинка в структуре шпинели и образуется твердый раствор на основе NiO .

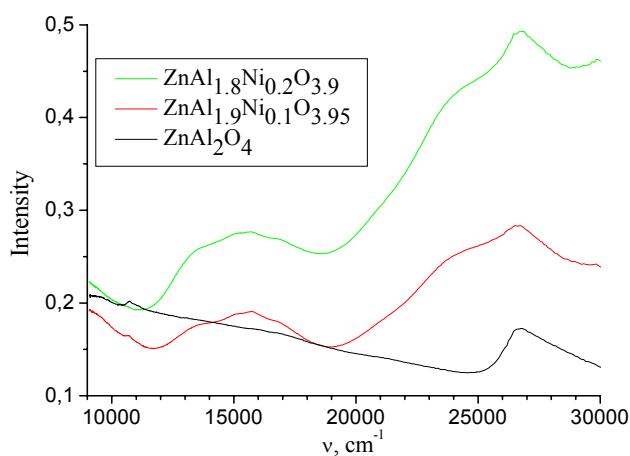


Диаграмма 1. СДО образцов состава $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4-x/2}$, полученных спеканием при 900°C .

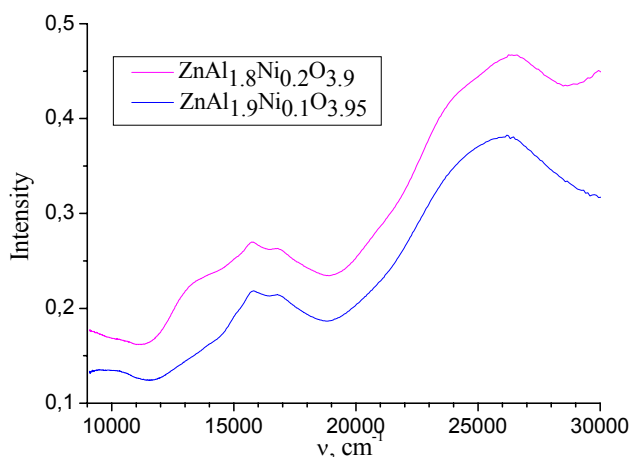


Диаграмма 2. СДО образцов состава $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4-x/2}$, полученных спеканием при 1200°C .

Изучение образования твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

В данном случае для получения гомогенной смеси оксидов прокаливанию была подвергнута смесь оксалатов никеля и цинка, легко получающаяся из смеси соответствующих шенитов соосаждением из водного раствора (благо NiC_2O_4 , ZnC_2O_4 - практически нерастворимые в воде соли). Спеканием полученной смеси оксидов были получены образцы состава $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, где $x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$.

Данные рентгенофазового анализа (РФА) для образцов, полученных спеканием при 900°C (диаграмма 3) показали неоднородность данных веществ. Поэтому спекание было проделано еще раз при температуре 1200°C .

Из данных РФА полученных соединений (диаграмма 4) видно, что вещества с содержанием $\text{Ni} \geq 0,7$ являются индивидуальными веществами, а с содержанием $\text{Ni} \leq 0,6$ - смесью твердого раствора $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ (предельный состав твердого раствора для данного метода) и ZnO .

Также из результатов РФА были посчитаны параметры кристаллической решетки твердых растворов. Данные приведены на диаграмме 5. По точкам, соответствующим однофазным образцам, была построена прямая зависимости парамет-

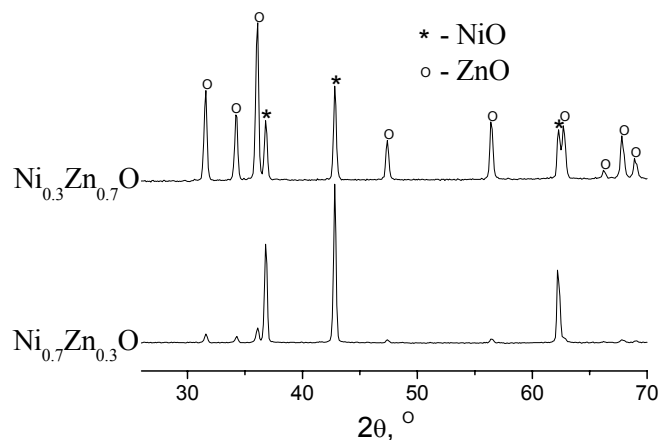


Диаграмма 3. РФА образцов $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{O}$ и $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$, полученных спеканием при 900°C .

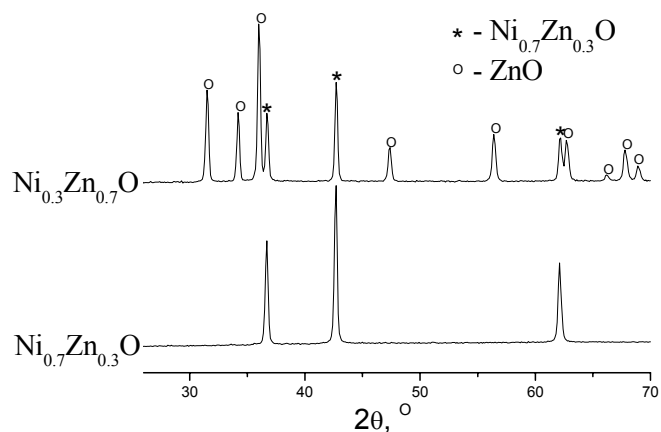


Диаграмма 4. РФА образцов $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{O}$ и $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$, полученных спеканием при 1200°C .

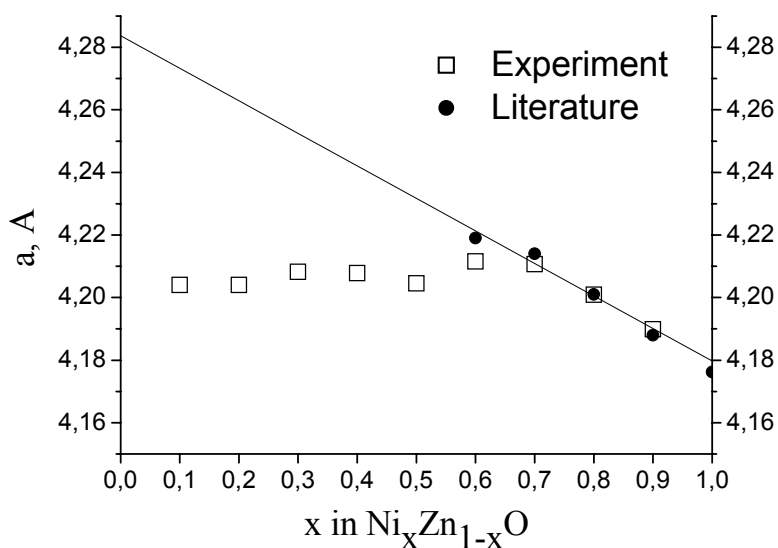


Диаграмма 5. Зависимость параметра a кубической решетки $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ от содержания Ni (x).

ра кубической решетки a от содержания Ni, дающая удовлетворительное схождение с параметрами решетки кубических модификаций NiO и ZnO.

Спектры отражения, снятые с веществ как после первого отжига, так и после второго, подтверждают сделанные ранее предположения. Действительно, как видно из диаграммы 6, практически все вещества, полученные прокаливанием при 900°C, представляют собой смесь оксидов (лишь для образца $\text{Ni}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}$ заметно смещение пиков Ni в октаэдрических пустотах, т.е. образование твердого раствора). Из данных СДО для образцов после второго отжига (диаграммы 7) по смещению пиков Ni "в октаэдре" видно, что при малых содержаниях цинка образуются твердые растворы на основе NiO, как и было сказано ранее.

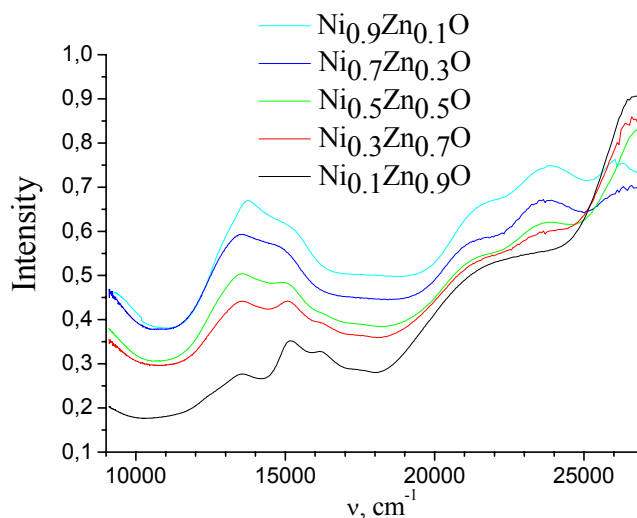


Диаграмма 6. СДО образцов состава $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, полученных спеканием при 900°C.

Однако из спектров отражения всех веществ с малым содержанием Ni можно сделать вывод об образовании твердых растворов на основе ZnO: из-за появления пиков, соответствующих Ni в тетраэдрических пустотах (наиболее отчетливо это видно на диаграмме 8). Пока можно однозначно утверждать только то, что этот вопрос нуждается в дальнейшем рассмотрении.

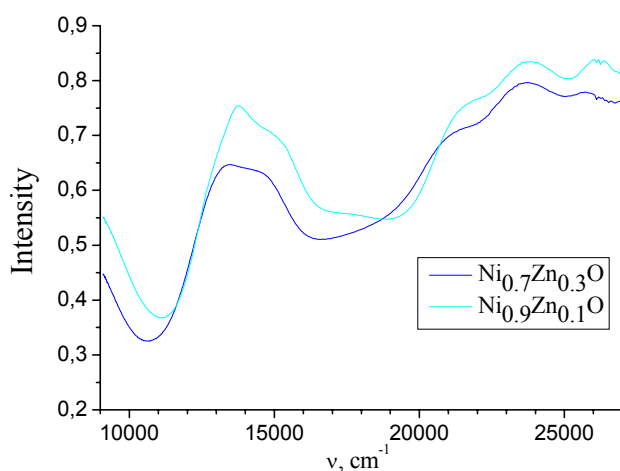


Диаграмма 7. СДО образцов состава $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ и $\text{Ni}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}$, полученных спеканием при 1200°C.

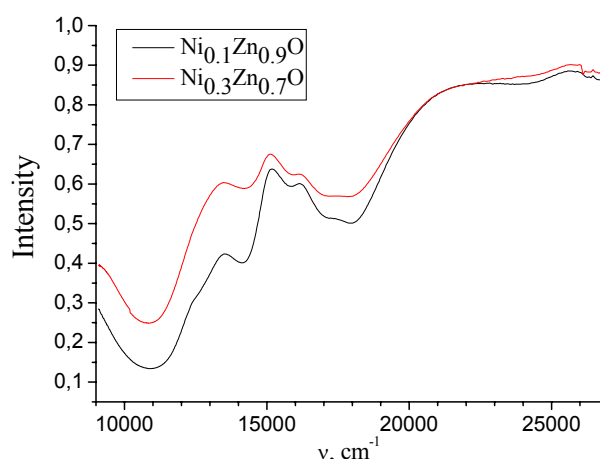
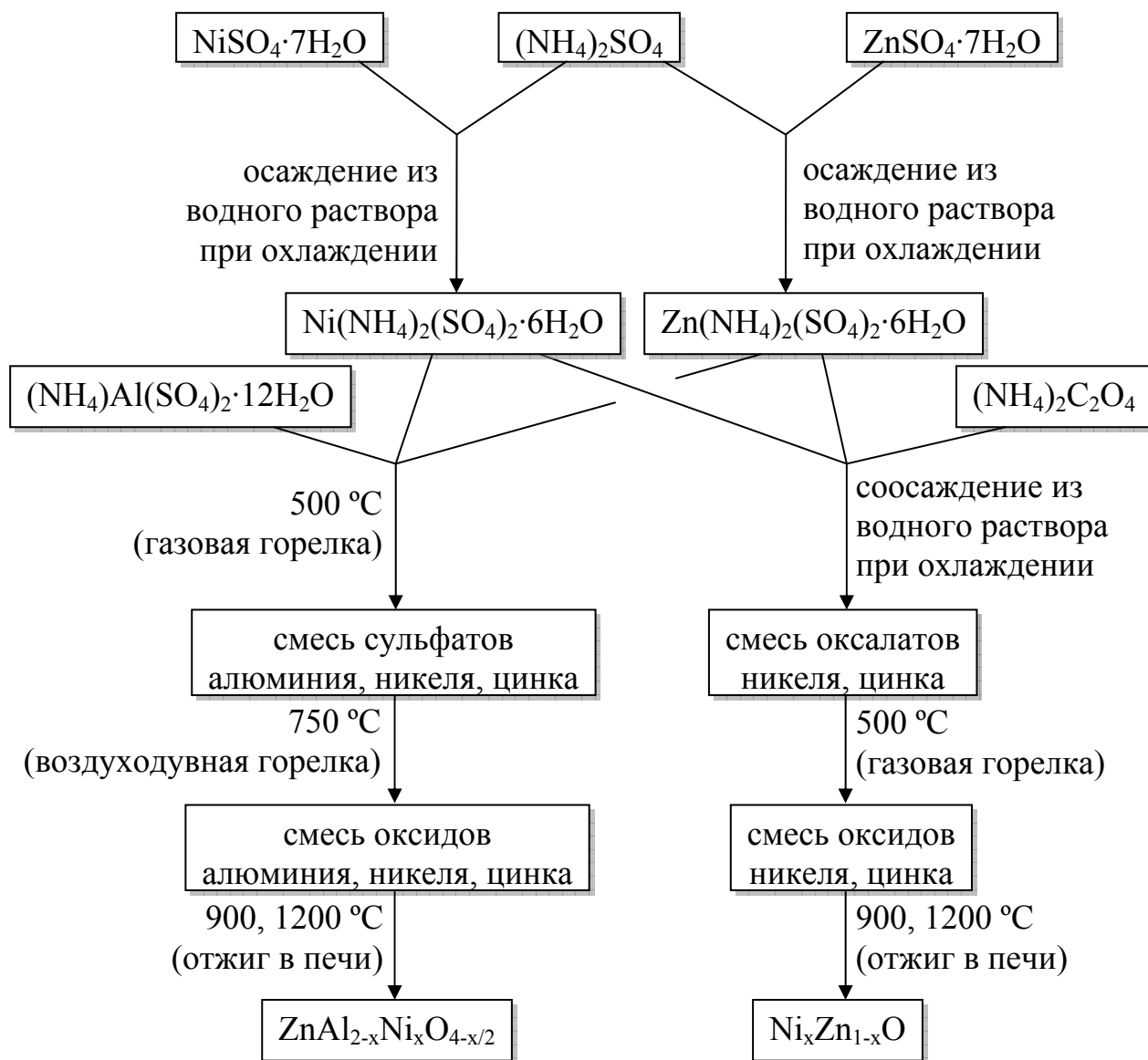


Диаграмма 8. СДО образцов состава $\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}$ и $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{O}$, полученных спеканием при 1200°C.

Экспериментальная часть

Общая схема синтеза выглядит так:



Рассмотрим подробнее каждую стадию.

Получение никельаммонийных шенитов. 24.90 г семиводного сульфата никеля при нагревании растворили в 13.9 мл воды, 17.56 г сульфата аммония при нагревании растворили в 20 мл воды. Полученные насыщенные растворы сульфатов слили и охладили. Осадок отфильтровали и высушили. Выход составил 35 г (100%).

Получение цинкаммонийных шенитов. 30.915 г семиводного сульфата цинка при нагревании растворили в 10 мл воды, 20.72 г сульфата аммония при нагревании растворили в 23.5 мл воды. Полученные насыщенные растворы сульфатов слили и охладили. Осадок отфильтровали и высушили. Выход составил 39 г (~93%).

Получение шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Ni_xO_{4-x/2}$ ($x=0; 0,1; 0,2$). Никельаммонийные и цинкаммонийные шениты и алюмоаммонийные квасцы были взяты в расчете на получение 1 г конечного продукта и прокалены сначала на газовой горелке (для удаления кристаллизационной воды), затем на воздуходувной горелке (для удаления соединений серы и азота), и отожжены в печи при 900 и 1200 °С. Выходы во всех случаях превысили 90%.

Получение твердых растворов состава $Ni_xZn_{1-x}O$ ($x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$). Исходные вещества брались в расчете на 1 г конечного вещества. Никельаммонийные и цинкаммонийные шениты при нагревании растворили в воде, оксалат аммония, взятый в 5% избытке, также при нагревании растворили в воде. Полученные растворы слили и охладили. Осадок отфильтровали, прокалили на воздуходувной горелке (для удаления оксидов углерода), и отожгли в печи при 900 и 1200 °С. Выходы во всех случаях превысили 90%.

Выводы

1. Были синтезированы образцы в системе Ni-Zn-Al-O совместным спеканием шенитов никеля и цинка и алюмоаммонийных квасцов ($\text{ZnAl}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4-x/2}$) и оксалатным методом ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$).

2. Установлено, что при 900 °С никель не встраивается в структуру шпинели ZnAl_2O_4 , а при 1200 °С образуется смесь веществ, содержащих никель как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях. Вероятно, при этом никель встраивается в позиции цинка в структуре шпинели и образуется твердый раствор на основе NiO.

3. Было показано, что для образования тройных соединений в системе Ni-Zn-O температура 900 °С не является достаточной и при этом образуется смесь оксидов NiO и ZnO. При температуре 1200 °С по данным рентгеновской дифракции образуется твердый раствор $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0.7 \leq x < 1$), а при $x \leq 0.6$ зарегистрирована примесь ZnO. По данным СДО при $x \leq 0.3$ часть никеля находится в тетраэдрических позициях, что может свидетельствовать об образовании твердого раствора на основе ZnO.

Пожелания

1. Подробнее изучить твердые растворы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ с содержанием никеля ≤ 0.3 .
2. Исследовать образование твердых растворов состава $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Учитывая кубическое строение MgO, можно ожидать образование твердых растворов при любых x .

Список литературы

1. Holgersson Karlsson. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, 182,255 (1929).
2. J. Phys.; Condens. Matter, 4, 1543 (1992).
3. J. Solid State Chem., 52, 187 (1984).
4. “Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов . Справочник .” Вып . 5. Двойные системы . “Наука ”, Ленинград , 1985, Часть 1, стр .123, 157, Часть 2 стр . 75.
5. Г . И . Гесс . “Основания чистой химии ”, СПб -б , 1840, стр . 256.
6. О . Кагур “Курс элементарной общей химии ”, “Общественная польза ”, СПб -б , 1863, стр . 407.
7. Ф . Коттон , Дж . Уилкинсон “Современная неорганическая химия ”, “Мир ”, Москва , 1969, т .3, стр . 50-77, 278-292.
8. Ю .Д . Третьяков , Л .И . Мартыненко , А . Н . Григорьев , А .Ю . Цивадзе. “Неорганическая химия ”, “Химия ”, Москва , 2001, стр . 390-442.