



Московский Государственный Университет  
им. М. В. Ломоносова  
Факультет Наук о Материалах

**Отчет по десятинедельному практикуму:**

**Исследование системы  
 $\text{ZnO-NiO-Al}_2\text{O}_3$ .**

Работу выполнили:  
Капитанова Олеся  
Романчук Аня

Научные руководители:  
Жиров А.И.  
Зайцев Д.Д.  
Чернышева М.В.

**2005**

## Оглавление

Введение.....	3
Литературный обзор.....	4
Экспериментальная часть.....	6
Обсуждение результатов.....	8
Выводы .....	11
Список литературы .....	12
Приложение.....	13

## Введение

Целью нашей работы являлось исследование системы NiO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Перед нами было поставлено две задачи:

1. Возможность внедрения Ni в позиции Al в ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
2. Исследование образования твёрдых растворов Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O.

Составы исследуемых веществ показаны на диаграмме (рис. 1):

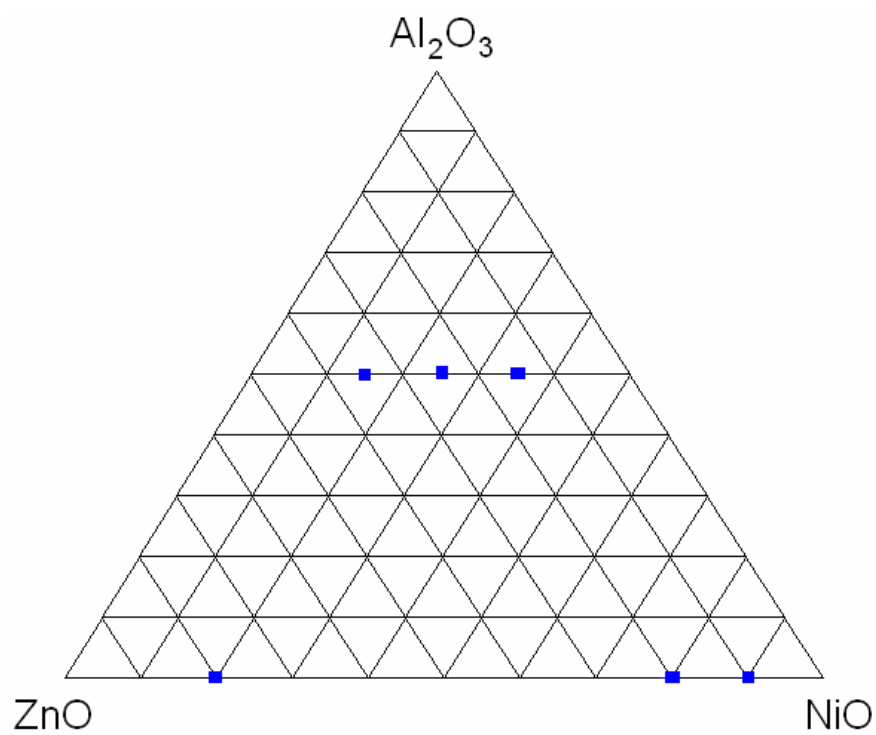


Рис. 1

## Литературный обзор

### Шпинели

Термин «шпинельная структура» происходит от названия минерала  $MgAl_2O_4$ , который кристаллизуется в кубической системе. Шпинели – группа минералов класса сложных окислов с общей формулой  $AB_2O_4$  или  $A(A,B)O_4$ , где  $A - Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ ; а  $B - Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{4+}, V^{3+}$ . Шпинели представляют собой систему твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов  $A$  и  $B$ . В зависимости от преобладания катиона  $B$  различают: алюмошпинели (шпинель  $MgAl_2O_4$ , герцинит  $FeAl_2O_4$ , галаксит  $(Mn, Fe) Al_2O_4$ ), ферришпинели (магнетит, яковсит  $MnFe_2O_4$ , франклинит  $ZnFe_2O_4$ , треворит), хромшпинели, титаношпинели (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели  $MgTiO_4$  и др.) и ванадиошпинели (кульсонит  $FeV_2O_4$ ).

Структура шпинели была впервые изучена Брэггом и Нишикава, ее элементарная ячейка содержит восемь «молекул»  $AB_2O_4$ . 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. В элементарной ячейке структуры шпинели 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16). По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные (8 тетраэдров занято катионами  $A^{2+}$ , 16 октаэдров - катионами  $B^{3+}$ ), обращенные (8 тетраэдров занято  $B^{3+}$ , 16 октаэдров - 8  $B^{3+}$  и 8  $A^{2+}$ ) и промежуточные шпинели.

Тип шпинели характеризуется параметром  $\lambda$ , который равен доле атомов  $B$ , находящихся в тетраэдрических пустотах; в некоторых работах используется степень инверсии  $y (=2\lambda)$ . Для обычной шпинели  $\lambda = 0$ , для обращенной  $\lambda = 1/2$ .

Параметр  $\lambda$  может иметь и промежуточные значения, и для данной шпинели не обязательно постоянен, а в некоторых случаях может меняться при соответствующей термической обработке.

Единственным «обращенным» алюминатом является шпинель двухвалентного никеля. В действительности структура  $NiAl_2O_4$  очень близка к неупорядоченной, для которой  $\lambda=0,33$ . То есть структура  $NiAl_2O_4$  может быть представлена, как  $[Al_{0,66} Ni_{0,34}]_{тетр}[Ni_{0,66} Al_{1,34}]_{окт}O_4$ .

Для всех минералов характерны высокая твердость (5-8 по минералогической шкале), химическая и термическая устойчивость. Плотность, отражательная способность, твердость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы.

Для шпинели характерны высокотемпературные условия образования; к выветриванию устойчивы, сохраняются в россыпях. В природе шпинели часто встречаются в виде аксессуарных минералов (входят в состав горных пород в количествах менее 1% по массе). Крупные промышленные скопления образуют только ферришпинели и хромшпинели – важные руды для получения  $Cr$ , выплавки  $Fe$  и попутного извлечения  $V$ ; многие минералы применяют в качестве катализаторов химико-технологических процессов (например в синтезе этиленоксида), в производстве керамики, огнеупоров, термостойких красок.

Известно большое число синтетических шпинелей в которых кроме катионов, характерных для природных минералов, могут содержаться ионы  $Ca, Li, Cd, Cu, W, Ga, Ge, Ag, Sb, Nb, In$ . Как разновидность ферритов эти шпинели лежат в основе разнообразных

магнитных материалов и диэлектриков, используемых для изготовления элементов запоминающих устройств ЭВМ

### **Твердые растворы**

Для кристаллических материалов весьма характерно образование твердых растворов, которые представляют собой фазы переменного состава. Часто для получения материалов с определенными свойствами (имеются в виду такие свойства, как электропроводность, ферромагнетизм и т. д.) эти материалы модифицируют, изменяя состав, что приводит к образованию твердых растворов.

Различают ряды твердых растворов двух типов: 1) твердые растворы замещения, в которых растворенные атомы или ионы замещают атомы или ионы того же заряда в принадлежащих им позициях исходной структуры; 2) твердые растворы внедрения, при образовании которых растворенные частицы занимают позиции, вакантные в исходной структуре, не вытесняя при этом атомов или ионов исходной структуры.

Исходя из этих двух основных типов, можно получить ряд других, более сложных механизмов образования твердых растворов, в которых внедрение и замещение осуществляются совместно и (или) вводятся атомы с зарядами, отличающимися от заряда соответствующих ионов исходной решетки.

#### ***Твердые растворы замещения***

Для образования твердых растворов замещения компоненты должны удовлетворять нескольким требованиям. Ионы, замещающие друг друга, должны обладать одинаковым зарядом (в противном случае будут образовываться также вакансии или, наоборот, межузельные ионы) и достаточно близкими размерами.

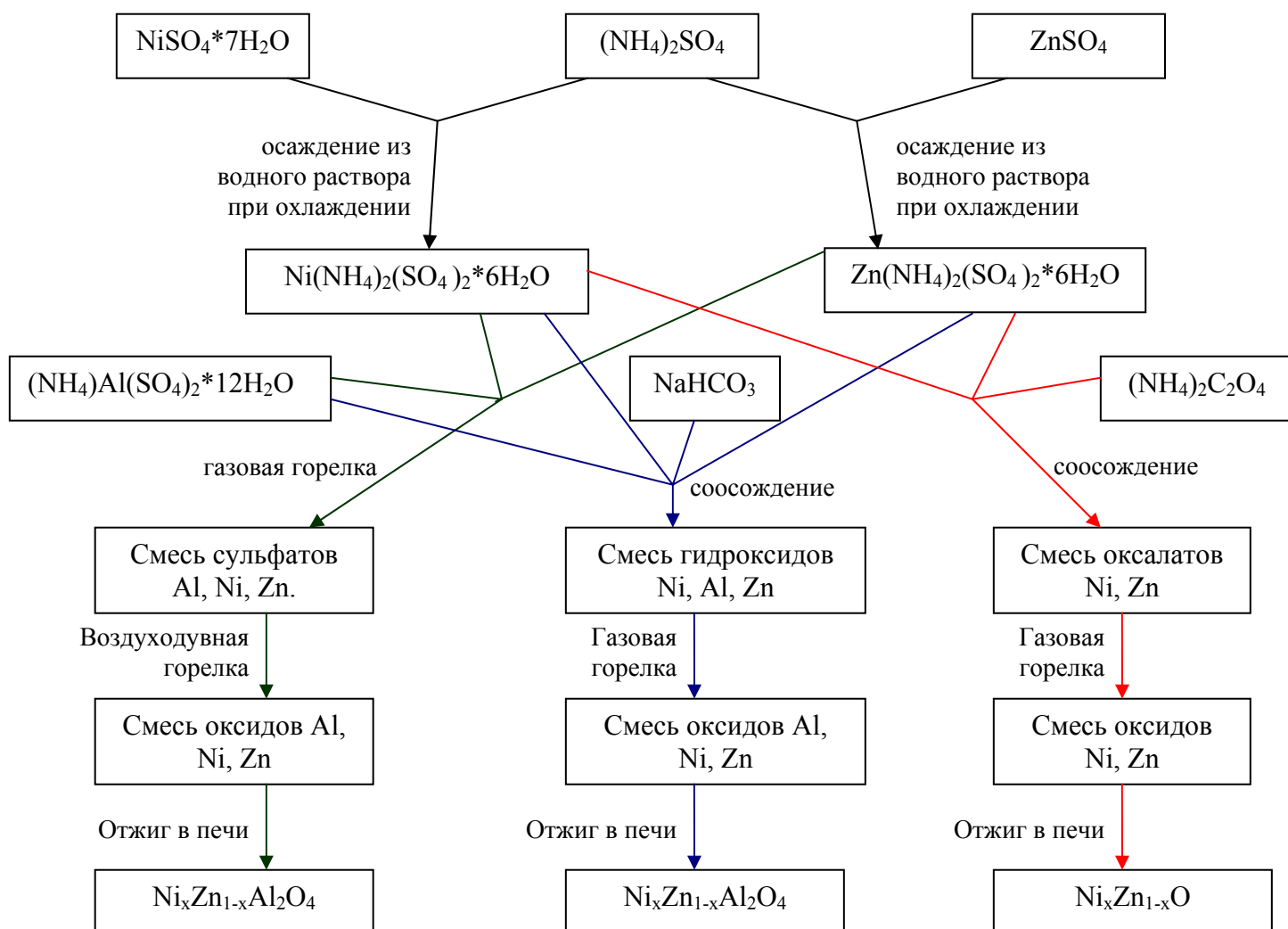
Для образования непрерывного ряда твердых растворов, необходимо, чтобы крайние члены этого ряда были изоструктурны. Обратное утверждение, однако, не всегда справедливо: из того, что две фазы изоструктурны, еще совсем не следует, что они образуют твердые растворы. Например,  $\text{LiF}$  и  $\text{CaO}$  имеют структуру каменной соли, однако в кристаллическом состоянии друг с другом не смешиваются (т. е. не образуют твердого раствора).

#### ***Твердые растворы внедрения***

На основе многих металлов образуются твердые растворы внедрения, в которых атомы малого размера, такие, как атомы водорода, углерода, бора, азота и т. д., занимают свободные междоузлия металлической решетки. В частности, металлический палладий, хорошо известный своей способностью поглощать большие объемы газообразного водорода, образует гидрид состава  $\text{PdH}_x$ , представляющий собой твердый раствор внедрения на основе палладия.

## Экспериментальная часть

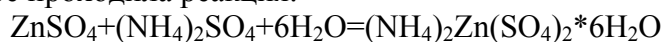
### Общая схема синтеза:



### Синтез прекурсоров

#### 1. Получение цинк-аммонийных шенитов:

В качестве одного из исходных веществ, из которого впоследствии был получен цинк-аммонийный шенит, у нас были отходы от аппарата Киппа. Их мы отфильтровали, и измерили плотность. Расчёты делали, исходя из условий, что у нас насыщенный раствор  $\text{ZnSO}_4$ . Этот раствор мы смешивали со стехиометрическим количеством  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . В растворе проходила реакция:

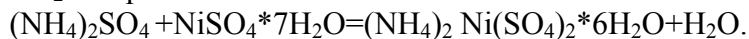


Поскольку растворимость шенита меньше, чем реагентов при охлаждении выпадал осадок.

Выход составил ~88%.

2. Получение никель-аммонийных шенитов:

Никель-аммонийный шенит был получен аналогично, смешивали  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . При этом:



Выход составил ~83%.

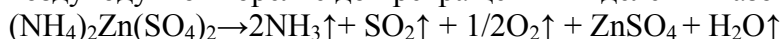
### Методы синтеза

#### *Метод спекания*

Методом спекания были получены образцы:

1.  $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ ,  $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ .
2.  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

В первом случае бралась смесь цинк- и никельаммонийных шенитов. Эту смесь сначала прокаливали на газовой горелке до удаления кристаллизационной воды. При этом цвет смеси менялся с зелёной на жёлтую. Затем смесь перетирали и прокаливали уже на воздуходувной горелке до прекращения выделения газов. Предположительно шли реакции:



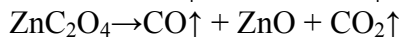
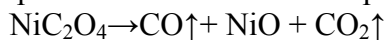
После этого полученные смеси обжигали в печи при температуре 900°C и 1200°C.

Второй случай отличался только тем, что в исходной смеси были ещё и алюмоаммонийные квасцы. Реакция, которая предположительно шла при прокаливании на воздуходувной горелке:



#### *Оксалатное соосожжение*

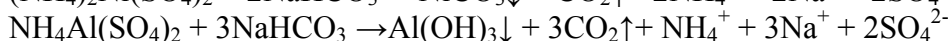
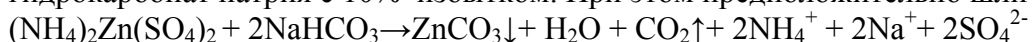
Методом оксалатного соосожжения были получены образцы:  $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ ,  $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$  и  $\text{Ni}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ . Мы брали смесь цинк- и никельаммонийных шенитов, растворяли её и нагревали до кипения, добиваясь полного растворения. Затем в полученный раствор вливали 5% избыток горячего раствора оксалата аммония. В результате выпадали оксалаты никеля и цинка. Раствор охладили, а выпавший осадок отделили на вакуумном фильтре. После этого смесь прокаливали на газовой горелке, при этом предположительно шли реакции:



Затем полученные смеси обжигали в печи при температуре 900°C и 1200°C.

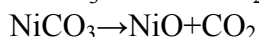
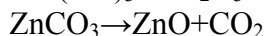
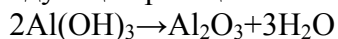
#### *Гидрокарбонатное соосожжение*

Методом гидрокарбонатного соосожжения были получены  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ . В большой стакан с горячей водой на магнитной мешалке вносили смесь: цинк- и никельаммонийные шениты, алюмоаммонийные квасцы и гидрокарбонат натрия с 10% избытком. При этом предположительно шли реакции:



После этого осадок промывали дистиллированной водой и декантировали до тех пор пока проба на  $\text{SO}_4^{2-}$  не стала отрицательной (после каждой декантации к маточному раствору добавляли  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , выпадение осадка показывало наличие в растворе  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Затем осадки сушили и прокаливали на газовой горелке. При этом предположительно шли следующие реакции:



После этого полученные смеси обжигали в печи при температуре 900°C и 1200°C.

## Обсуждение результатов

- Исследование полученных соединений при разных температурах прокаливания в печи. Все синтезируемые нами образцы были прокалены в печи при температурах 900°C и 1200°C.

По данным РФА было установлено, что при температуре отжига 1200°C происходит более полная кристаллизация, чем при 900°C.

К примеру, рассмотрим состав  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$ . На рис.2 мы наблюдаем присутствие как пиков  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ , так и  $\text{ZnO}$ ,

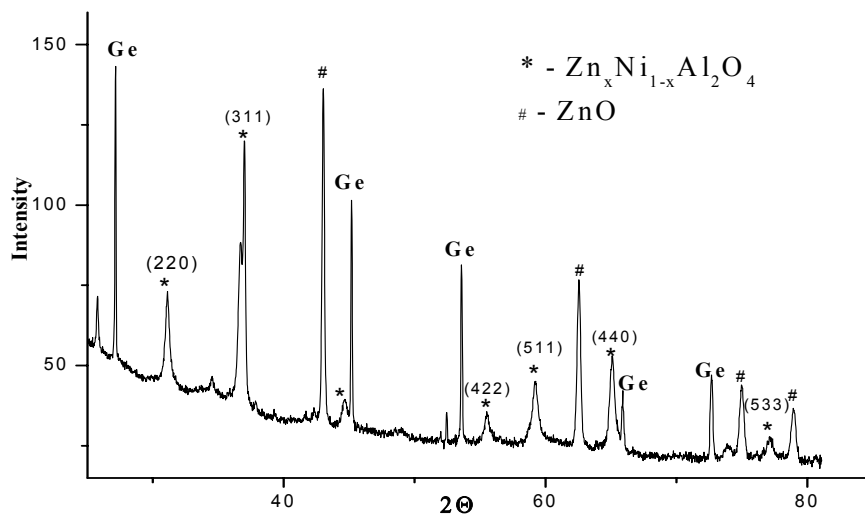


Рис.2  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$ - спекание-900°C

в то время как при 1200°C наблюдается полная кристаллизация.

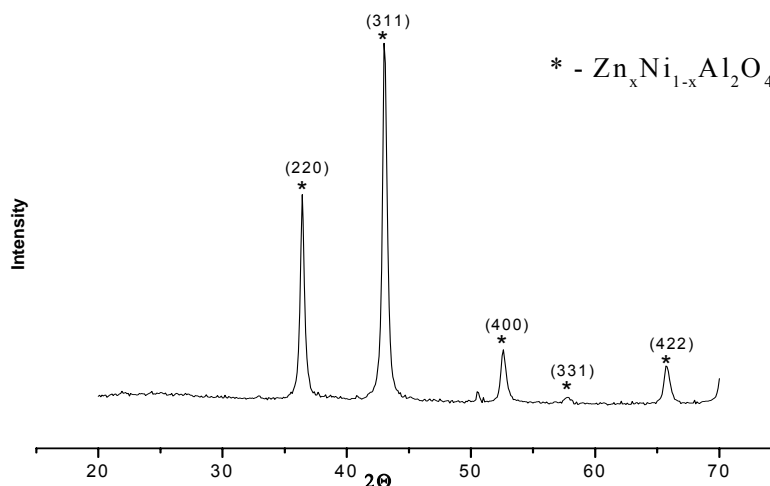


Рис.3  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$ - спекание-1200°C



2. Исследование полученных соединений при разных методах синтеза.

В нашей работе было использовано три метода синтеза: спекание, оксалатное и гидрокарбонатное соосаждения.

Данные рентгенофазового анализа для образцов, полученных спеканием и оксалатным соосаждением, показали практически одинаковые результаты для одного состава. Разница заключается лишь в интенсивности пиков (в случае оксалатного соосаждения она чуть выше).

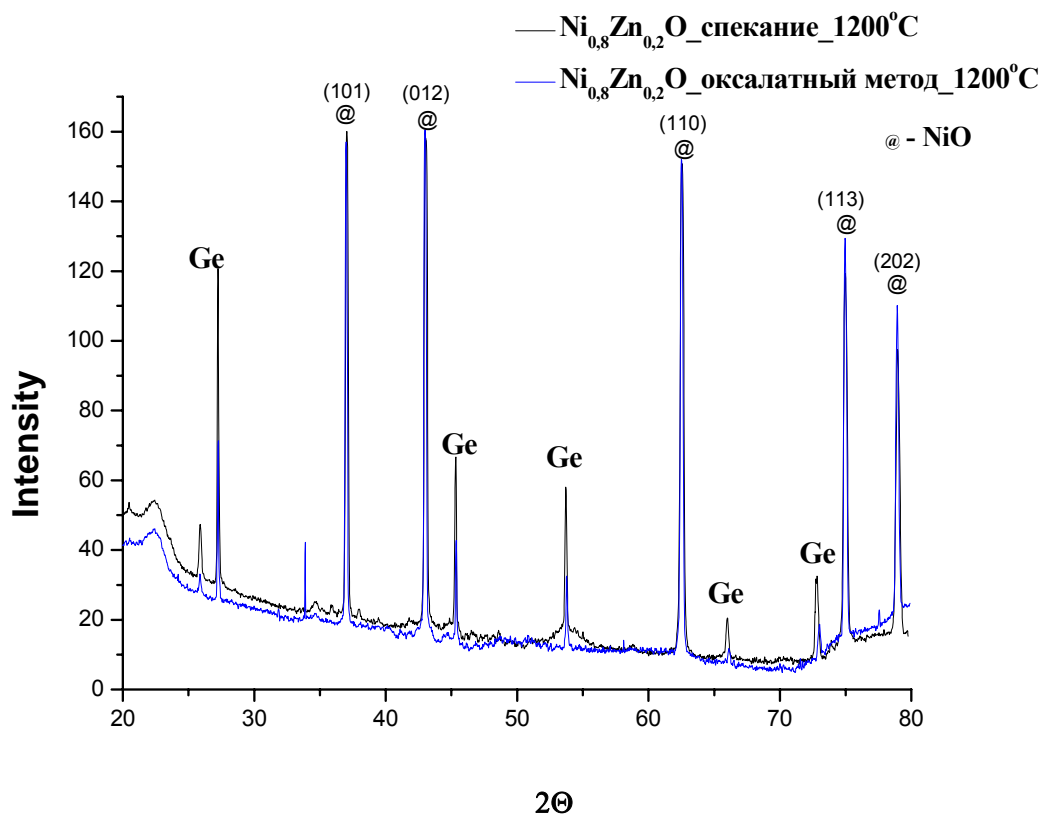


Рис.4 Ni<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>O- спекание и оксалатное соосаждение

К тому же этот метод (оксалатное соосаждение) проще и быстрее на практике.

3. Исследование образования твёрдых растворов Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O.

Составы Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O, где x=0,1; 0,2 и 0,8 были получены спеканием и оксалатным соосаждением.

Согласно результатам анализа в образце Ni<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>O (рис.5) присутствуют только пики NiO, из чего следует, что цинк полностью вошёл в оксид никеля. При этом параметр решётки увеличился по сравнению с NiO (4,18 Å у NiO и 4,53Å у Ni<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>O).

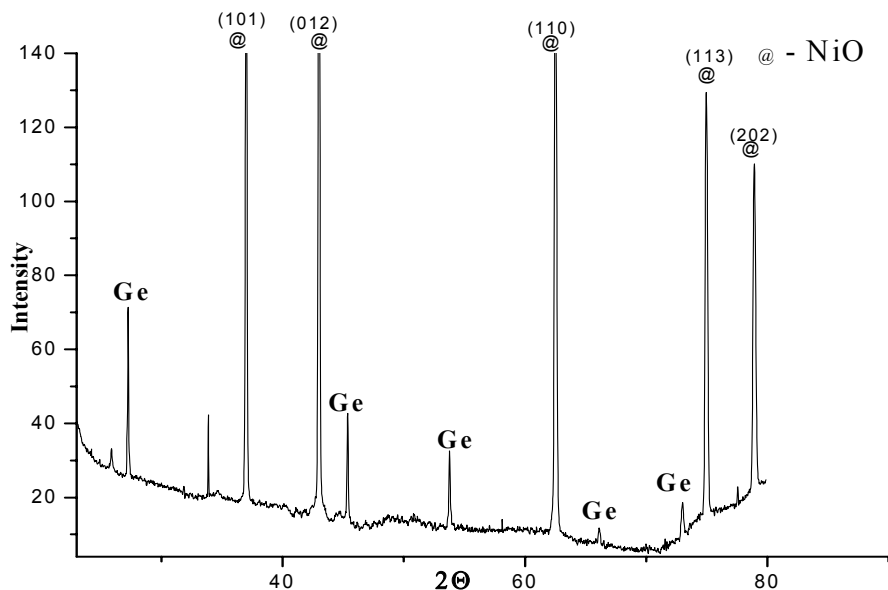


Рис.5  $Ni_{0.8}Zn_{0.2}O$ - оксалатное-1200°C

В образцах  $Ni_{0.2}Zn_{0.8}O$  и  $Ni_{0.1}Zn_{0.9}O$  по данным РФА (рис.6 и рис. 7) мы обнаружили присутствие двух видов пиков ( $NiO$  и  $ZnO$ ). По графикам видно, что часть  $NiO$  встроилась в  $ZnO$ , а часть осталась либо в виде  $NiO$ , либо в виде твёрдого раствора  $ZnO$  в  $NiO$ . Но в полученном веществе мы не наблюдали  $NiO$ , поэтому мы полагаем, что вероятнее второе.

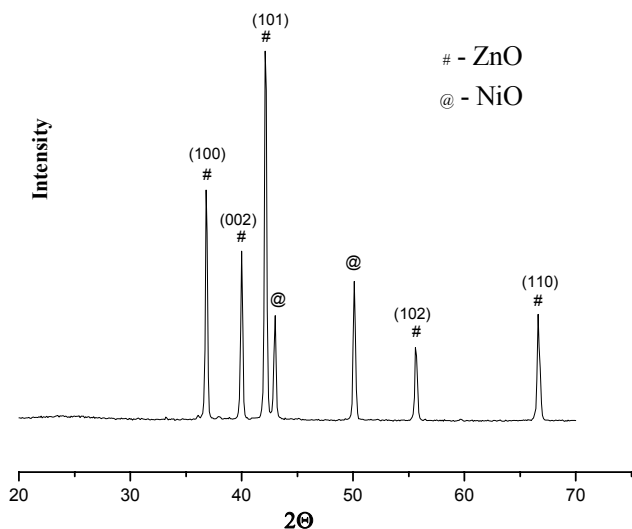


Рис.6  $Ni_{0.2}Zn_{0.8}O$ - спекание-1200°C

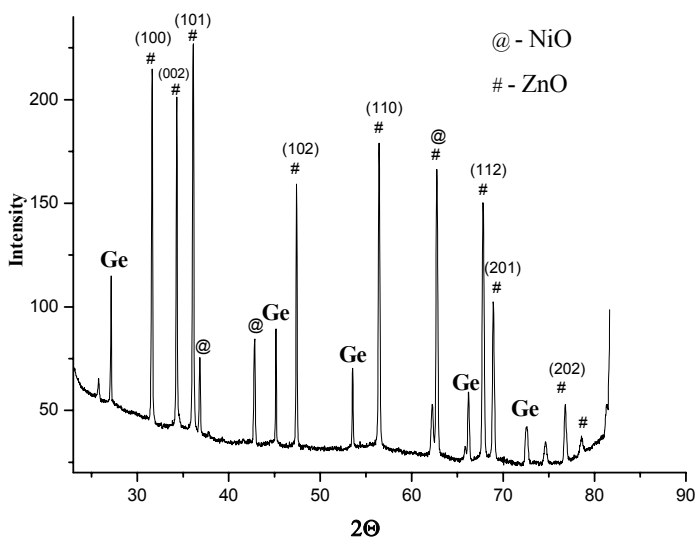


Рис.7  $Ni_{0.1}Zn_{0.9}O$ - оксалатное-1200°C

Параметры решётки составляют  $a=3,27\text{\AA}$ ,  $c=5,74\text{\AA}$  для фазы  $Ni_xZn_{1-x}O$  (где  $x\sim 0.2$ ) в образце  $Ni_{0.2}Zn_{0.8}O$ , а для фазы  $Ni_xZn_{1-x}O$  (где  $x\sim 0.1$ ) в  $Ni_{0.1}Zn_{0.9}O$   $a=3,6\text{\AA}$ ,  $c=5,8\text{\AA}$  (для сравнения  $ZnO$   $a=3,25\text{\AA}$ ,  $c=5,21\text{\AA}$ ), т.е. с уменьшением количества  $Ni$  параметр решётки увеличивается.

## Выводы

- Синтезированы образцы:  $Ni_{0.8}Zn_{0.2}O$ ,  $Ni_{0.2}Zn_{0.8}O$ ,  $Ni_{0.1}Zn_{0.9}O$ ,  $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Al_2O_4$ ,  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Al_2O_4$ ,  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Al_2O_4$ .
- Освоены методы синтеза: метод спекания соответствующих шенитов и алюмоаммонийных квасцов, методы гидрокарбонатного соосаждения и оксалатного соосаждения.
- Полученные в ходе экспериментов образцы исследованы методом рентгенофазового анализа и установлен их фазовый состав.
- Установлено различие в составах и количестве фаз образцов, синтезируемых разными методами при температурах отжига 900°C и 1200°C.
- На основе данных рентгенофазового анализа были рассчитаны параметры кристаллической решётки образцов. Было установлено, что они зависят от состава.

Мы бы хотели, чтобы те, кто в дальнейшем будет исследовать эту систему, получили и проанализировали составы  $Ni_xZn_{1-x}O$ , где  $x < 0.1$ . Интересно, можно ли получить однофазный твердый раствор NiO в ZnO.

В ходе практикума было разбито:

- Две чашки Петри.
- Глазурованный тигель.

Сдано:

- 14г  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$ .
- 49г  $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$ .

## Список литературы

1. А. Вест. Химия твердого тела (под редакцией Ю.Д. Третьякова). Москва «Мир» 1988.
2. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. 1985, том 5, часть 3.
3. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений. В.А.Алешин, К.М.Дунаев, А.И.Жиров и др. Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Издательский центр «Академия», 2004.
4. Начала химического эксперимента: методическая разработка к практикуму. А.И.Баранов, П.С.Бердоносков, Д.О.Чаркин. Москва, 2005.
5. Справочник химика (т.3) М: Химия, 1965
6. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. «Современная неорганическая химия», Мир, Москва, 1969 т.3
7. А.Уэллс. «Структурная неорганическая химия».

## Приложение

$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$	
$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$	

$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$	Соосаждение оксалатов	900 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$	Соосаждение оксалатов	1200 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$	Спекание	900 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$	Спекание	1200 <sup>0</sup> С	

$\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}$	Соосаждение оксалатов	1200 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$	Соосаждение оксалатов	900 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$	Соосаждение оксалатов	1200 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$	Спекание	900 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$	Спекание	1200 <sup>0</sup> С	

$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	Соосаждение гидрокарбонатов	900 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	Соосаждение гидрокарбонатов	1200 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	Спекание	900 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	Спекание	1200 <sup>0</sup> С	

$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	Соосаждение гидрокарбонатов	900 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	Соосаждение гидрокарбонатов	1200 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	Спекание	900 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	Спекание	1200 <sup>0</sup> С	

$\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	Соосаждение гидрокарбонатов	900 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	Соосаждение гидрокарбонатов	1200 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	Спекание	900 <sup>0</sup> С	
$\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	Спекание	1200 <sup>0</sup> С	

Образец	Параметр решётки
<b><math>\text{ZnAl}_2\text{O}_4</math> (ICDD №05-0669)</b>	<b>a=8,08Å</b>
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	a=8,95Å
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	a=8,943Å
<b><math>\text{NiO}</math> (ICDD №44-1159)</b>	<b>a=4,18Å</b>
$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$	a=4,53Å
<b><math>\text{ZnO}</math> (ICDD №36-1451)</b>	<b>a=3,25Å, c=5,21Å</b>
$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$	a=3,27Å, c=5,74 Å
$\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}$	a=3,6Å, c=5,8 Å