

Московский Государственный Университет им М. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму:

Синтез шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и сложных оксидов состава $Zn_xNi_{1-x}O$

Работу выполнили:

Студенты 1-го курса ФНМ

Дядюра Н. Е.

Кошкодаев Д. С.

Научные руководители:

Жиров А. И.

Гаршев А. В.

Брылев О. А.

Колесник И. В.

Москва, 2010

Содержание

Цели и задачи	4
Обзор литературы.....	4
Экспериментальная часть.....	8
1. Получение шпинелей	8
2. Получение сложных оксидов	9
Методы исследования	10
Обсуждение результатов	10
Выводы	18
Список литературы	19

Введение

На 10-ти недельном практикуме нам были предложены системы $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$. Нам было известно, что последнее соединение имеет структуру шпинели – распространенного в природе и драгоценного минерала. Также мы знали, что ион Ni^{2+} способен замещать ион Zn^{2+} в исходной шпинели (ZnAl_2O_4) при этом изменяется ее окраска.

Цели и задачи

- исследование возможности образования шпинелей состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и сложных оксидов состава $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$;
- исследование зависимости изменения окраски конечных продуктов от степени замещения;
- исследование полученных соединений методами рентгенофазового анализа.

Составы полученных нами твердых растворов:

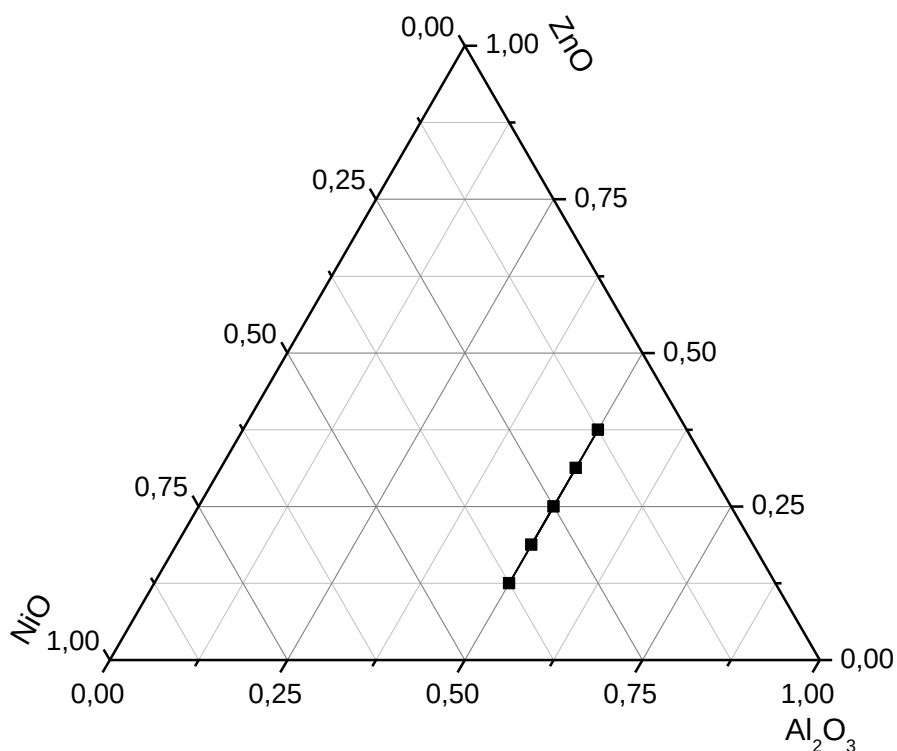


Рис 1.

Обзор литературы

Шпинели (нем. spinell) — 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+} ; **B**: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} . В зависимости от преобладания катиона **B** различают:

1. *Алюмошпинели* (шпинель $MgAl_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, галаксит $(Mn, Fe) Al_2O_4$, ганит $ZnFe_2O_4$);
2. *Ферришпинели* (магнезиоферрит $MgAl_2O_4$, магнетит, яacobсит $MnFe_2O_4$, франклинит $ZnFe_2O_4$, треворит);
3. *Титаношпинели* (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели $MgTiO_4$);
4. *Ванадиошпинели* (кульсонит FeV_2O_4);
5. *Хромшпинелиды*.

В пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, а между членами различных рядов — ограниченная. Кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы. Для всех минералов характерны: высокая твердость (5—8 по минералогической шкале), химическая и термическая устойчивость. Шпинели — основные носители магнитных свойств горных пород. 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 шпинелей характерны высокотемпературные условия образования; к выветриванию устойчивы, сохраняются в россыпях. Многие шпинели — важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок. [1]

Среди очень разнообразных разновидностей шпинели различают:

1. *Благородную шпинель* — прозрачные кристаллы шпинели, окрашенные в красивые цвета (если густой красный — то называют рубиновая шпинель, если розовый — рубин-балэ) так же благородной шпинелью можно назвать синюю шпинель, шпинель с александритовым эффектом (при дневном свете она синяя, при свете лампы накаливания пурпурно-фиолетовая), а также голубую и зеленую шпинель.. Главные месторождения благородной шпинели — острова Цейлон, Борнео, Индия. Вместе с рубином благородная розовая шпинель добывается на высокогорном месторождении Кугеляль (Кух-и-лал) (Памир, Таджикистан);
2. *Обыкновенную шпинель*, плеонаст или цейлонит — шпинель, с большим содержанием железа, темно-бурого, чёрного или темно-зелёного цвета. Встречается часто, иногда в очень больших кристаллах. В России много плеонаста на Урале, в Шишимских и Назямских горах;

3. *Хромовую шпинель* — пикотит, чёрного цвета, часть алюминия замещена хромом;
4. *Ганит* — цинковая шпинель, где магний замещён железом и цинком.

Для кристаллических материалов (в т. ч. и для шпинелей) 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.

Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом (свойство веществ, аналогичных по химическому составу, кристаллизоваться в одинаковых формах) катионов **A** и **B**. Структура типа ZnAl_2O_4 представляет собой кубическую плотноупакованную решетку ионов кислорода, в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которой находятся соответственно ионы Zn^{2+} и Al^{3+} . В образовании структуры типа шпинели могут участвовать многие разноразрядные катионы. В элементарной ячейке содержится 8 формульных единиц ($\text{Zn}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$). Внедрение ионов в идеальную кислородную решетку приводит к ее изменениям: тетраэдр увеличивается, но остается правильным, а октаэдр уменьшается с небольшими искажениями. 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.[2]

Смешанные (или сложные) оксиды представляют особый интерес для химиков. На их основе изготавливают различные материалы с уникальными магнитными, электрическими или другими свойствами. Система твердых растворов на основе NiO также привлекает внимание. Уникальность состоит в том, что в данной системе Zn^{2+} , для которого характерно тетраэдрическое положение, находится в октаэдрическом окружении. Согласно экспериментальным данным, система образует твердые растворы вплоть до 32% ZnO . Остальные образцы, в которых перед отжигом добавлялось больше оксида цинка, представляют собой систему $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, где $x \approx 0.3$, с примесью чистого ZnO .

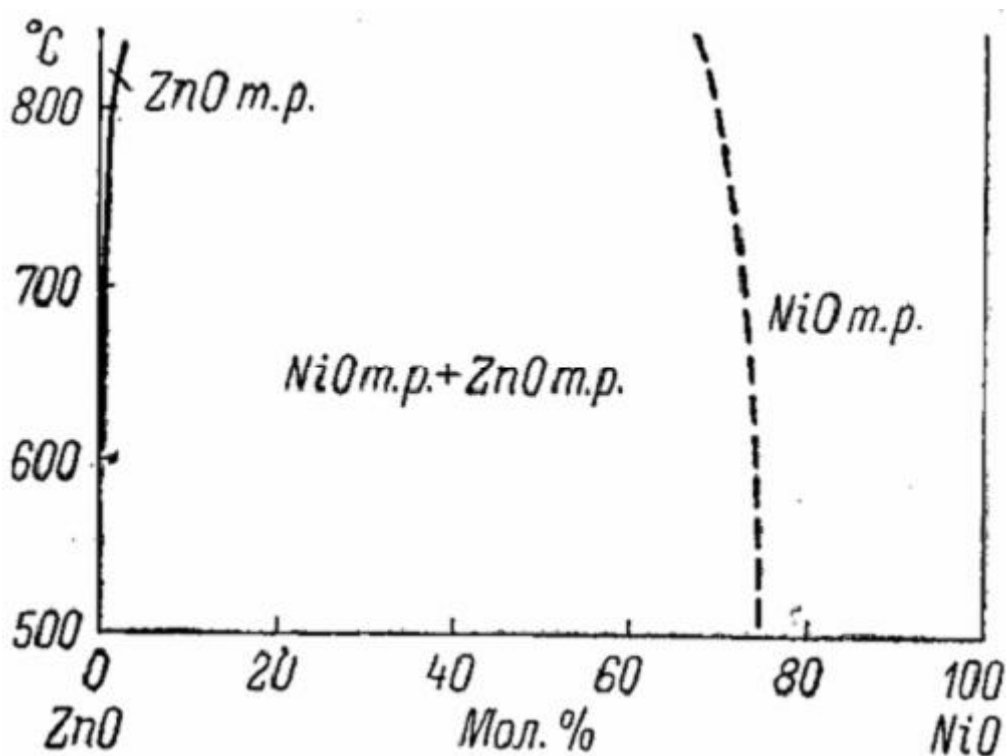


Рис 2. Диаграмма состояния системы ZnO – NiO.[3]

Для ряда $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, где $0 \leq x \leq 0.3$ выполнен закон Вейгарда, т.е. прослеживается линейная зависимость между параметром решетки и концентрацией ZnO с наклоном $0.1026 \text{ \AA}/x$. [4] Экстраполяция до $x=1$ представлена на рис.2.

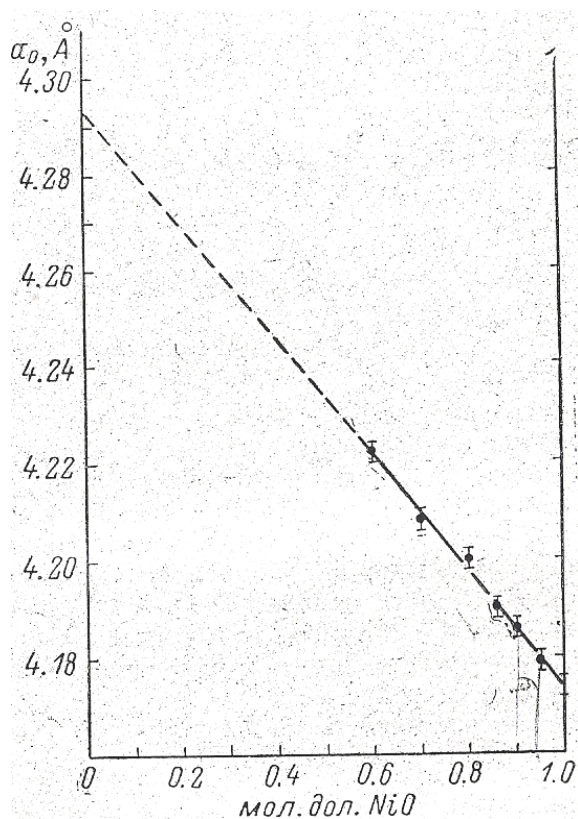


Рис 3. Зависимость параметра твердого раствора от концентрации.[3]

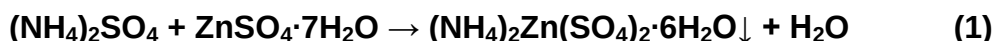
Исследования показали, что твердый раствор $Zn_xNi_{1-x}O$, где $0 \leq x \leq 0.3$ является антиферромагнитным. При увеличении x наблюдается понижение температуры Нееля (температура перехода и антиферромагнитного в парамагнитное состояние).[4] По данным [3] был получен кубический раствор на основе NiO с содержанием ZnO 43%. Образец был получен при прокаливании сначала при $400^\circ C$, а затем при $900^\circ C$ карбонатов никеля и цинка в течение 10 часов. Далее производился дополнительный отжиг при $1400^\circ C$ в течение 7 часов.

Экспериментальная часть

1. Получение шпинелей

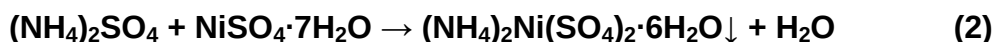
1.1 Синтез прекурсоров (цинк- и никельаммонийного шенитов).

Для получения цинкаммонийного шенита $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ были приготовлены горячие насыщенные растворы сульфатов цинка и аммония. Навески брались с учетом растворимости веществ в воде при $20^\circ C$ и $100^\circ C$. [5] При их сливании и последующем охлаждении до комнатной температуры выпадал осадок белого цвета:



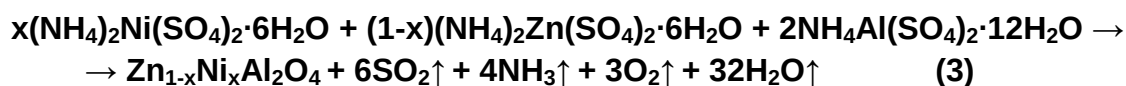
Осадок был отфильтрован на водоструйном насосе и оставлен сушиться.

Получение никельаммонийного шенита $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ производилось вышеописанным способом. При этом выпадал осадок зеленого цвета:



1.2 Получение методом спекания

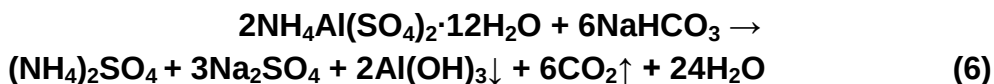
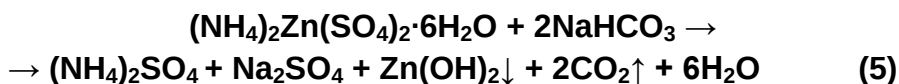
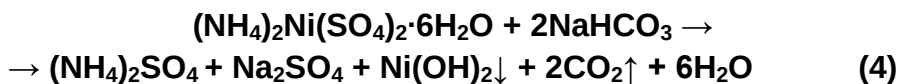
В ходе получения потребовались цинк- и никельаммонийный шениты, полученные ранее, и алюмоаммонийные квасцы $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, взятые из запасов практикума. Навески всех трех веществ смешивали и перетирали в ступке. Далее помещали в тигель и прокаливали сначала на обычной, а затем на воздуходувной горелке для удаления газообразных продуктов реакции. Полученную смесь повторно перетирали и отжигали в печи сначала при $900^\circ C$, затем при $1200^\circ C$ в течение 2^x часов. Общая реакция, проходившая при методе твердофазного синтеза:



Выход продуктов составил 82-85% от теоретического.

1.3 Получение методом совместного осаждения с гидрокарбонатом натрия $NaHCO_3$

Для данного метода была приготовлена сухая смесь, состоящая из цинк- и никельаммонийного шенитов, алюмоаммонийных квасцов и 10% избытка гидрокарбоната натрия для каждой из трех реакций. Смесь была доведена до однородной и небольшими порциями засыпана в стакан с горячей водой при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Процесс сопровождался бурным выделением газов и осаждением нерастворимых гидроксидов:



Далее раствор оставляли отстаиваться и охлаждаться. После полного отстаивания хлопьевидного осадка верхняя часть раствора была слита. Для удаления растворимых сульфат- и карбонат-ионов в раствор доливалась горячая дистиллированная вода в большом объеме. Раствор перемешивался и снова отстаивался. Эта процедура повторялась несколько раз для каждого раствора. При этом каждый раз бралась проба на наличие растворимых сульфат- и карбонат-ионов: часть раствора сливалась в пробирку с нитратом бария, который дает белый осадок с каждым из анионов. После полного вымывания растворимых анионов получившаяся “сопелька” отфильтровывалась на бумажном фильтре и помещалась в сушильный шкаф. Затем сухое вещество перетиралось в ступке и прокаливалось на воздуходувной горелке для удаления газообразных продуктов. Полученные смеси повторно перетирали и отжигали в печи при 900°C и 1200°C в течение 2^х часов.

Выход продуктов составил 71-75% от теоретического.

2. Получение сложных оксидов

2.1 Синтез прекурсоров (оксалатов цинка и никеля)

Для получения оксалата цинка ZnC_2O_4 были приготовлены горячие насыщенные растворы сульфата цинка и оксалата аммония. Навески брались с учетом растворимости веществ в воде при 20°C и 100°C.[3] При вливании раствора сульфата цинка в раствор оксалата аммония с последующим охлаждением до комнатной температуры выпадал осадок белого цвета:



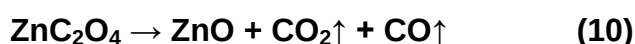
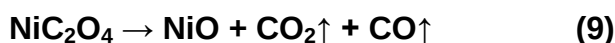
Полученный осадок фильтровали на водоструйном насосе с добавлением небольшого количества спирта и затем оставляли сушиться.

Получение оксалата никеля NiC_2O_4 производилось тем же способом. При этом выпадал осадок ярко-зеленого цвета:



2.2 Получение целевого продукта

Для данного метода было взято необходимое количество оксалатов цинка и никеля, которые были засыпаны в тигель и прокалены на воздуходувной горелке до полного удаления газов:



Затем полученная смесь перетиралась и отжигалась в печи при 900°C в течение 2^x часов.



Выход продуктов составил 74-78% от теоретического.

Методы исследования

Для всех полученных образцов был сделан рентгенофазовый анализ на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D-MAX 2500 (излучение CuK_α с длиной волны $\lambda=1.540562\text{\AA}$). Рентгенограммы нам понадобились для того, чтобы узнать, произошло ли замещение в структуре исходной шпинели.

Обсуждение результатов

Нами была прослежена зависимость окраски от степени замещения никелем в исходной шпинели и оксиде цинка.

Таблица 1. Цвет образцов состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, полученных разными методами при разных температурных отжигах.

Образец	Спекание		Гидрокарбонатное соосаждение	
	900°C	1200°C	900°C	1200°C
$\text{Zn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$	Темно-синий	Бледновато-голубой	Бледно-зеленый	Бледно-синий
$\text{Zn}_{0.625}\text{Ni}_{0.375}\text{Al}_2\text{O}_4$	Бледно-зеленый	Бледно-голубой	—	—
$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	Зеленый	Светло-зеленый	Насыщенный зеленый	Зеленый

$\text{Zn}_{0.375}\text{Ni}_{0.625}\text{Al}_2\text{O}_4$	Бледно-голубой	Синий	—	—
$\text{Zn}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_2\text{O}_4$	Темно-зеленый	Синий	Темно-зеленый	Голубой

Таблица 2. Цвет образцов состава $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, полученных методом твердофазного синтеза при температуре 900°C.

Образец	Цвет
$\text{Zn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}$	Светлый (Желтый+Зеленый)
$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$	Бурый
$\text{Zn}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}$	Темный (Желтый+Зеленый)

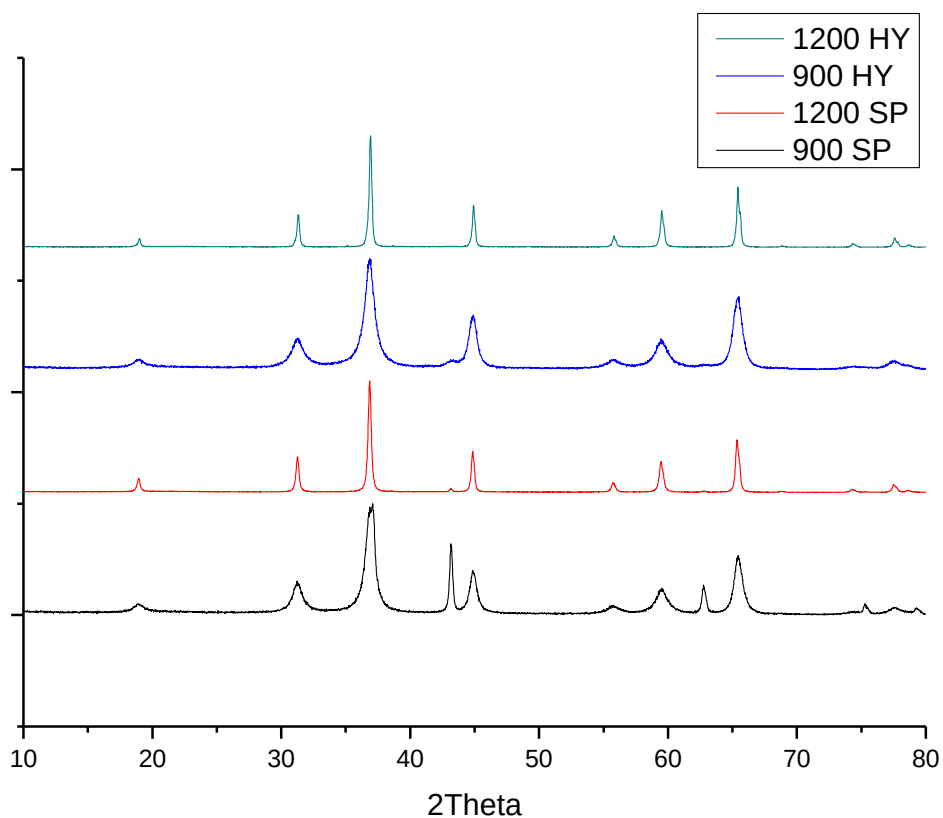


Рис.4. Рентгенограммы для образца состава $\text{Zn}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученного при разных температурах разными способами (НУ-гидрокарбонатным соосаждением, SP-твердофазным методом).

В трех образцах из четырех найдено то или иное количество примесного NiO.

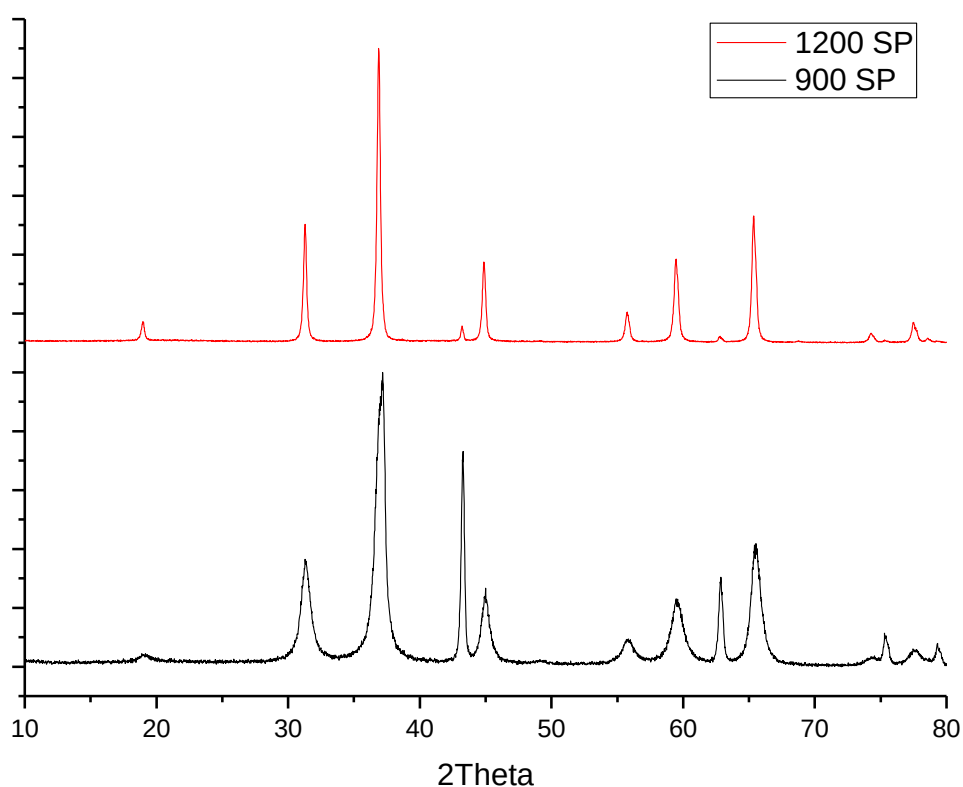


Рис.5. Рентгенограммы для образца состава $\text{Zn}_{0.375}\text{Ni}_{0.625}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученного при разных температурах твердофазным методом.

В обоих образцах присутствует примесь NiO . При отжиге 900°C (график черного цвета) осталась значительная часть NiO . При 1200°C количество NiO существенно уменьшилось.

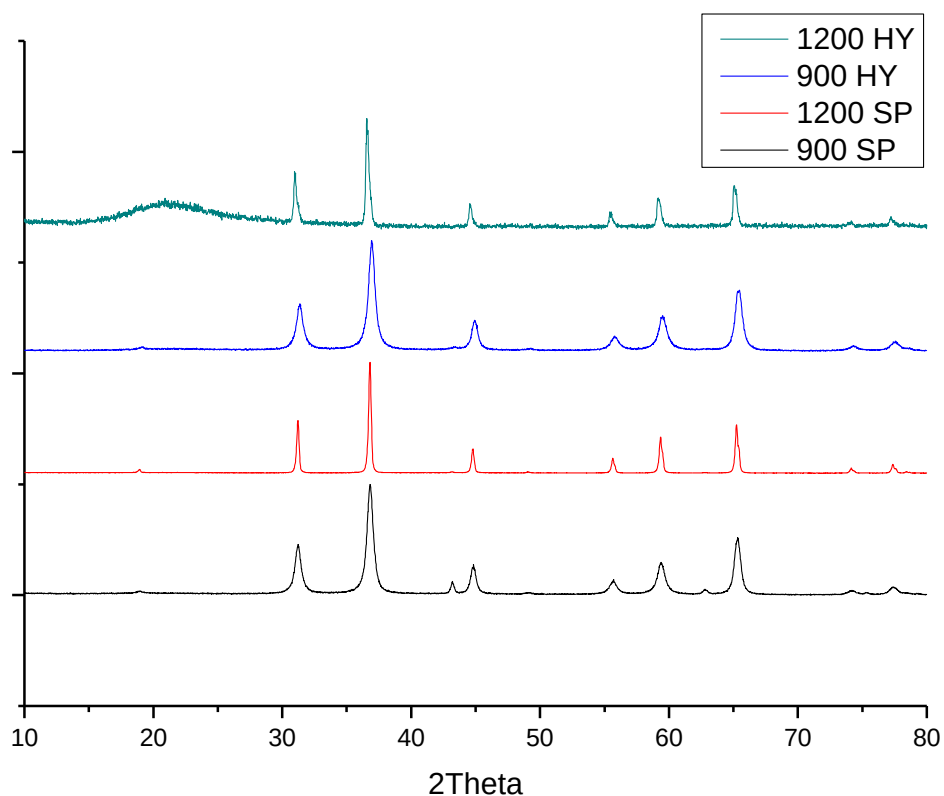


Рис.6. Рентгенограммы для образца состава $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученного при разных температурах разными способами (НУ-гидрокарбонатным соосаждением, SP-твердофазным методом).

Данные образцы выделяются высокой частотой. На нижнем графике просматривается небольшое содержание чистого NiO. Аморфное гало (слева на первом графике) говорит о том, что на анализ было сдано недостаточное количество порошка.

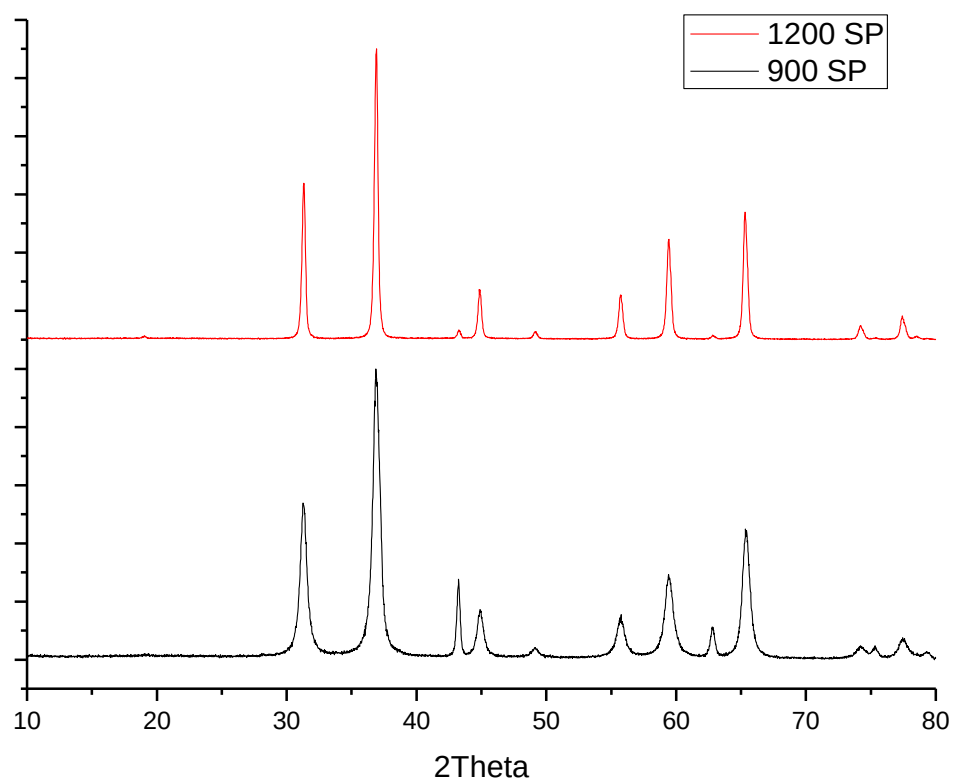


Рис.7. Рентгенограммы для образца состава $\text{Zn}_{0.625}\text{Ni}_{0.375}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученного при разных температурах твердофазным методом.

В обоих веществах присутствует незначительное количество NiO.

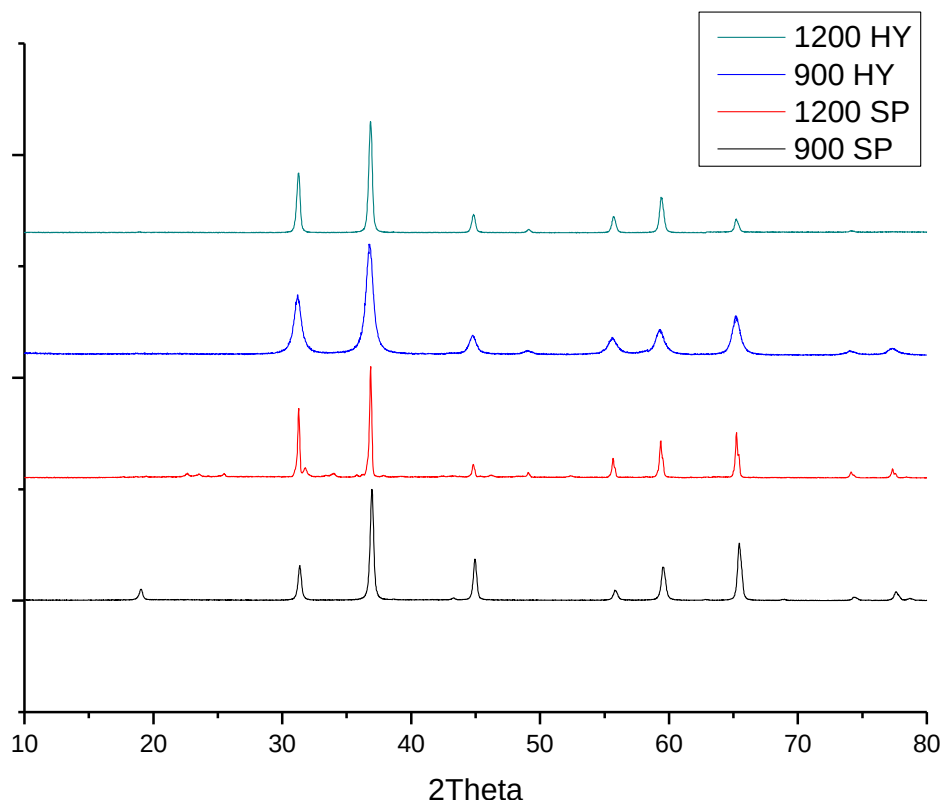


Рис.8. Рентгенограммы для образца состава $\text{Zn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученного при разных температурах разными способами (НУ-гидрокарбонатным соосаждением, SP-твердофазным методом).

Образцы, полученные гидрокарбонатным методом, не содержат примесей (первые два графика). Образец, полученный твердофазным методом и отожженный при 900°C содержит примесь ZnO и Al_2O_3 . При отжиге 1200°C (график красного цвета) наблюдаем незначительную примесь NiO .

Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что и при 900°C , и при 1200°C образуются твердые растворы на основе шпинели. Об этом мы можем судить, исходя из окраски образцов. Также нами были подсчитаны параметры решетки для каждого образца, которые монотонно уменьшаются с увеличением мольной доли NiO , что согласуется с теоретическими данными.

Таблица 3. Изменение параметра ячейки при различных температурах.

Образец	Спекание		Гидрокарбонатное соосаждение	
	900°C	1200°C	900°C	1200°C
ZnAl_2O_4	8.0865	8.0976	8.0865	8.0976
$\text{Zn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$	8,07805	8,05425	8,08045	8,07123
$\text{Zn}_{0.625}\text{Ni}_{0.375}\text{Al}_2\text{O}_4$	8,0562	8,06225	—	—

$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	8,0726	8,06675	8,0593	8,09625
$\text{Zn}_{0.375}\text{Ni}_{0.625}\text{Al}_2\text{O}_4$	8,04605	8,060205	—	—
$\text{Zn}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_2\text{O}_4$	8,0533	8,05985	8,06505	8,056685
NiAl_2O_4	8.0473	8.0481	8.0473	8.0481

Нам также было интересно проверить выполнение закона Вегарда для твердых растворов на основе шпинели. То есть проверить линейную зависимость параметра решетки от мольной доли Ni^{2+} . Результат представлен на рисунке.

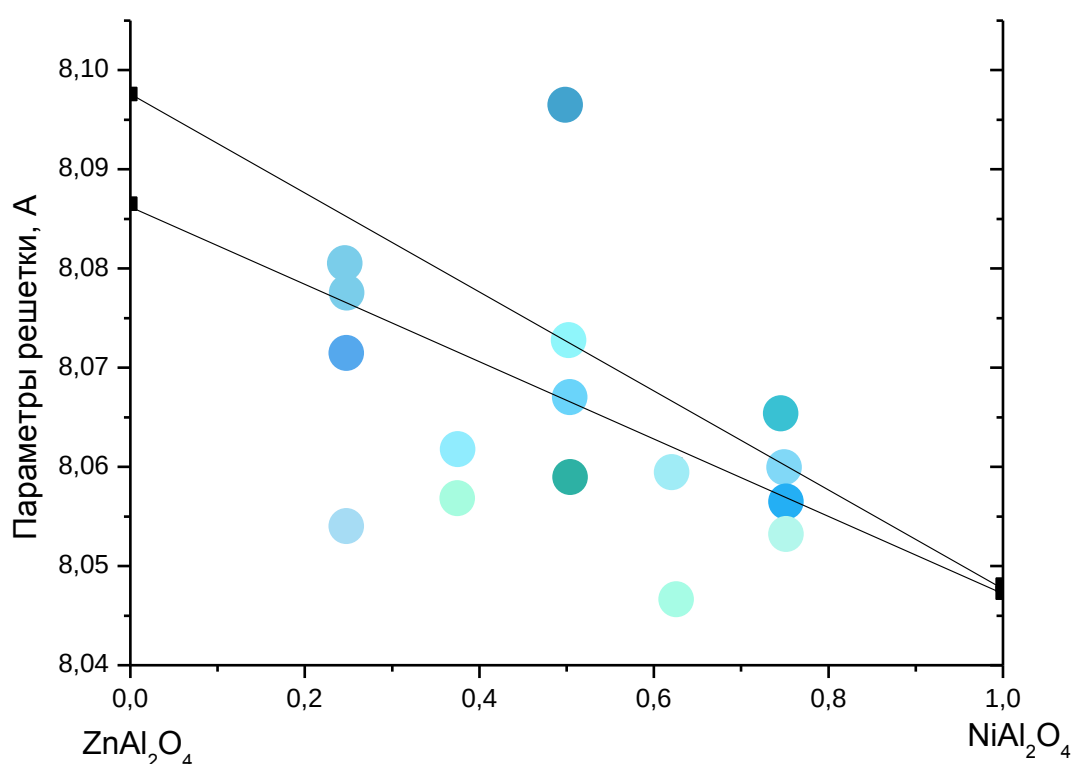


Рис 9. Зависимость параметра кристаллической решетки от содержания Ni^{2+} в структуре шпинели

Как видно из рисунка, несколько образцов попали на аппроксимированные прямые. Поэтому можно считать, что закон Вегарда выполнен в первом приближении.

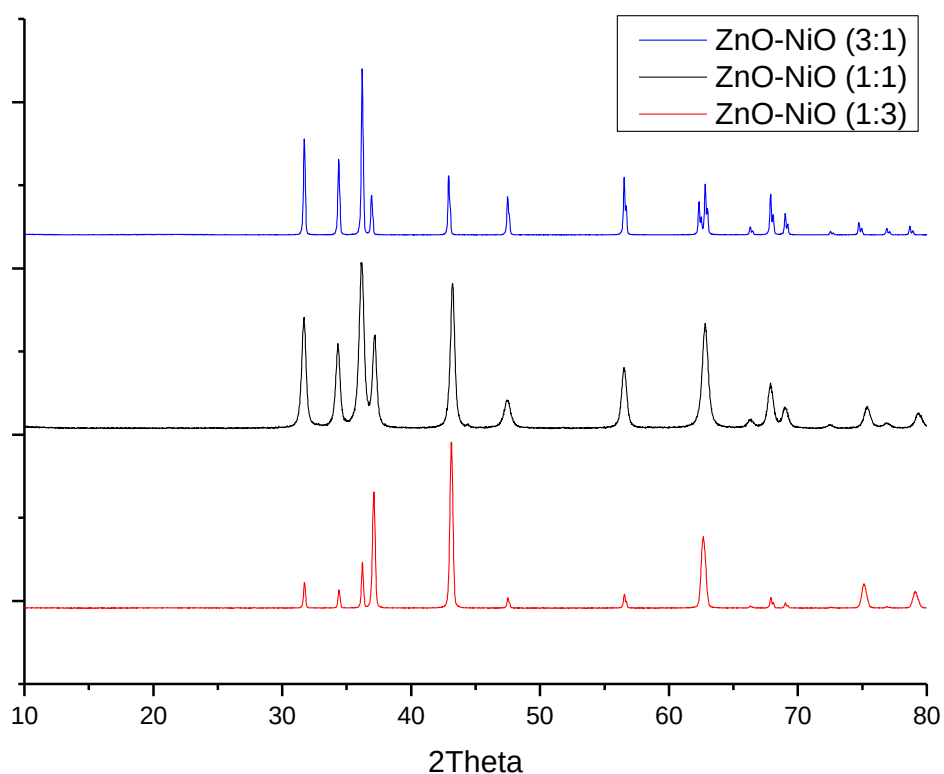


Рис.10. Рентгенограммы для образцов состава $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ с разными мольными соотношениями. Отжиг выполнялся при 900°C .

На среднем графике видим две фазы: чистые ZnO и NiO. Два других образца имеют большую кристалличность, т. к. их пики узкие. Однако на синем графике почти все пики – чистый NiO, поэтому замещение в первых двух образцов (сверху вниз по графику) не произошло, что согласуется с литературными сведениями. У последнего образца произошло смещение пиков относительно чистых ZnO и NiO. Поэтому имеем право говорить, что произошло образование твердого раствора.

Выводы

1. Методами твердофазного синтеза и гидрокарбонатного соосаждения были получены 16 твердых растворов со структурой шпинели на основе ZnAl_2O_4 и 3 сложных оксида на основе NiO .
2. Образцы (шпинели), полученные методом гидрокарбонатного соосаждения, принципиально не отличаются от образцов, полученных методом спекания. Однако выход продукта несколько выше при последнем типе получения.
3. По результатам рентгенофазового анализа выявлено, что некоторые образцы содержат примеси ZnO , NiO или Al_2O_3 , вероятно, из-за погрешности в расчетах.
4. Для полученных шпинелей установлено, что максимум интенсивности зеленой окраски достигается при одинаковых мольных соотношениях ZnO и NiO .
5. Для сложных оксидов установлено, что при концентрации ZnO 50% и 75% не происходит замещения и образования твердых растворов.

Список литературы

1. Бляссе Ж. “Кристаллохимия феррошпинелей”;
2. Вест А. “Химия твердого тела” т.1, т. 2;
3. Диаграммы состояния систем: тугоплавких оксидов (справочник);
4. $Zn_xNi_{1-x}O$ Rocksalt Oxide Surfaces: Novel Environment for Zn^{2+} and Its Effect on the NiO Band Structure (K. J. Gaskell, A. Starace, and M. A. Langell);
5. Справочник химика т.3.