



МГУ им. М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

Отчет по десятидневному практикуму

Синтез и исследование шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$.

Выполнили студенты 1 курса:

Валуева А.Д.

Чикинёва Т.Ю.

Руководители:

Жиров А.И.

Брылев О.А.

Зыкин М.А.

Григорьева А.В.

Москва, 2017

1. Введение	3
1.1. Цели работы.....	3
1.2. Литературный обзор	3
2. Экспериментальная часть.....	5
2.1. Метод гомогенизации плавлением с твердофазным спеканием	5
2.1.1. Синтез шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$	5
2.1.2. Синтез шпинелей состава $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$	6
2.2. Метод гидрокарбонатного соосаждения с твердофазным спеканием	6
2.2.1. Синтез шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$	6
3. Исследование полученных образцов	8
3.1. Анализ окраски полученных образцов	8
3.1.1. Анализ окраски шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$	8
3.1.1.1. Метод гомогенизации плавлением с твердофазным спеканием	8
3.1.1.2. Метод гидрокарбонатного соосаждения с твердофазным спеканием	8
3.1.2. Анализ окраски шпинелей состава $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$	9
3.2. Рентгенофазовый анализ полученных образцов	9
3.2.1. Рентгенофазовый анализ шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$	10
3.2.1.1. Метод гомогенизации плавлением с твердофазным спеканием	10
3.2.1.2. Метод гидрокарбонатного соосаждения с твердофазным спеканием.....	13
3.2.2. Рентгенофазовый анализ шпинелей состава $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$	16
3.3. Исследование магнитных свойств полученных образцов	19
3.3.1. Исследование магнитных свойств шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$	20
4. Выводы.....	22
5. Благодарности	23
6. Список использованной литературы.....	24

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.

1.1. Цели работы

1. Синтез соединений составов $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$, $x=0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9, 1$.
2. Исследование границ существования таких соединений
3. Исследовать изменение параметров решетки при разной степени замещения
4. Проверить выполнение закона Вегарда
5. Исследовать изменение магнитных свойств полученных соединений
6. Овладеть навыками работы в практикуме
7. Овладеть навыками обработки РФА

1.2. Литературный обзор

Шпинели – сложные оксиды состава AB_2O_4 . Где А – ион двухвалентного металла, а В – ион трехвалентного металла. Название таких систем происходит от «благородной шпинели» $MgAlO_4$, форма кристаллов которой напоминает шипы.

Различают следующие группы шпинелей:

- алюмошпинели (шпинель $MgAl_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, галаксит $(Mn,Fe)Al_2O_4$, ганит $ZnAl_2O_4$)
- ферришпинели (магнезиоферрит $MgAl_2O_4$, магнетит, яacobсит $MnFe_2O_4$, франклинит $ZnFe_2O_4$, треворит $NiFe_2O_4$)
- хромшпинели (магнезиохромит $MgCr_2O_4$)
- титаношпинели (ульвешпинель Fe_2TiO_4 , магнезиальный аналог ульвешпинели Mg_2TiO_4 и др.)
- ванадиошпинели (кульсонит FeV_2O_4).

Шпинели представляют собой системы твердых растворов, в которых катионы А и В могут в широких пределах замещать друг друга в узлах кристаллической решетки. Шпинели кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы. В элементарной ячейке 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16) (рис.1).

Ферриты со структурой шпинели (AB_2O_4)



По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях выделяют следующие типы шпинелей:

- нормальные ($1/8$ тетраэдров занято катионами A^{2+} , $1/2$ октаэдров — катионами B^{3+})
- обращенные ($1/8$ тетраэдров занято B^{3+} , $1/4$ октаэдров — ионами B^{3+} и $1/4$ октаэдров - ионами A^{2+} , причём катионы B^{3+} и A^{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно)
- промежуточные

Рисунок 1

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, твёрдость, 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.

Известно большое число искусственных шпинелей, которые, кроме катионов, характерных для природных шпинелей, могут содержать ионы Li, In, Ca, Cd, Cu, W, Ga, Ag, Sb, Nb, Ge. Также шпинели лежат в основе многих магнитных материалов и широко используются в приборостроении, радиотехнической и керамической промышленности.

Ганит это минерал из группы шпинели с формулой $ZnAlO_4$. Разновидности: крейттонит, дислюит, аутомолит, цинкганит. Встречается в гранитных пегматитах в ассоциации с гранатом, бериллом, нигеритом и др. Применяется в ювелирном деле.

В нашей работе мы планируем замещать катионы цинка и алюминия на катионы никеля. Основываясь на данных представленных на рисунке ниже, мы можем предположить, что наша шпинель будет обращенной.

Экспериментальное и теоретическое положение катионов в кристаллах шпинелей $(A^{II}B_2^{III})O_4$	A	Al^{3+}	
		эксп.	теор.
	Ni^{2+}	о (75%)	о
		н — нормальная структура, о — обращенная структура	

Рисунок 2

2. Экспериментальная часть

Для синтеза образцов использовались метод твердофазного спекания, метод гомогенизации плавлением и метод гидрокарбонатного соосаждения.

В результате метода гомогенизации плавлением с твердофазным спеканием были получены серии образцов $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$, также серия образцов $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ была получена методом гидрокарбонатного соосаждения с твердофазным спеканием.

2.1. Метод гомогенизации плавлением с твердофазным спеканием

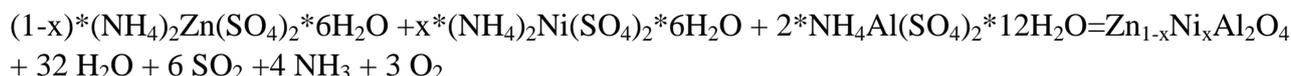
Гомогенизация плавлением - технологический процесс, производимый над двух- или многофазной системой, в ходе которого уменьшается степень неоднородности распределения химических веществ и фаз по объёму гетерофазной системы, благодаря совместному плавлению смеси веществ.

Твердофазное спекание — это спекание без образования жидкой фазы, сопровождающееся ростом межчастичных контактов за счет протекания в спекаемом теле молекулярно-кинетических процессов, важнейшие из которых химические реакции на поверхностях и границах раздела, объемная и поверхностная диффузия, ползучесть, рекристаллизация, перенос атомов через газовую фазу.

2.1.1. Синтез шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

Исходные вещества: $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Уравнение химической реакции:



Расчеты велись на 1г итогового вещества (Табл.1):

Таблица 1

Образец	M $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	M $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	M $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Масса образца	Выход
$ZnAl_2O_4$	0	4,943	2,189	0,97	97%
$Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$	0,216	4,961	1,978	0,91	91%
$Zn_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$	0,653	4,997	1,549	0,9	90%
$Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$	1,097	5,035	1,115	0,98	98%
$Zn_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$	1,547	5,072	0,674	0,99	99%
$Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$	2,004	5,110	0,226	0,98	98%
$NiAl_2O_4$	2,235	5,129	0	0,98	98%

Методика синтеза:

1. Навесили исходные вещества согласно проведенным расчетам
2. Перетерли смесь исходных веществ в ступке для лучшей гомогенизации

3. Прокалили в фарфоровом тигле на пламени горелки до образования «зефирины», наблюдали изменение голубоватого цвета сначала на зеленый, а затем на желтый, также наблюдали выделение газа (рис.3).
4. Перетерли полученную «зефирину» ступке для лучшей гомогенизации
5. Прокалили в алундовом тигле на воздушной горелке до окончания выделения газа, наблюдали изменение цвета с ярко-желтого на бледно-желтый
6. Охлажденное вещество еще раз перетирали, а потом отдавали на отжиг на 900°C на 2ч, а затем отдавали на отжиг на 1200°C.



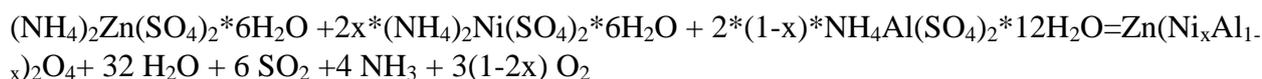
Рисунок 3

Выход по данному методу составил 90-99%

2.1.2. Синтез шпинелей состава $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$

Исходные вещества: $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Уравнение химической реакции:



Расчеты велись на 0,5 г итогового вещества (Табл.2):

Таблица 2

Образец	M $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	M $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	M $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Масса образца	Выход
$ZnAl_2O_4$	0	4,943	2,189	0,45	90%
$Zn(Ni_{0,1}Al_{0,9})_2O_4$	0,230	2,150	1,058	0,49	98%
$Zn(Ni_{0,3}Al_{0,7})_2O_4$	0,648	1,567	0,992	0,47	94%
$Zn(Ni_{0,5}Al_{0,5})_2O_4$	1,016	1,053	0,933	0,49	98%
$Zn(Ni_{0,7}Al_{0,3})_2O_4$	1,344	0,597	0,881	0,47	94%
$Zn(Ni_{0,9}Al_{0,1})_2O_4$	1,636	0,188	0,835	0,44	88%
$NiAl_2O_4$	2,235	5,129	0	0,45	90%

Последовательность действий аналогична методу синтеза $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$.

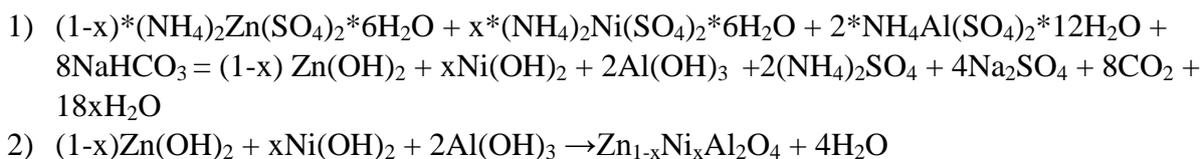
Выход по данному методу составил 88-98%

2.2. Метод гидрокарбонатного соосаждения с твердофазным спеканием

2.2.1. Синтез шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

Исходные вещества: $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NaHCO_3$

Уравнение химической реакции:



Расчеты велись на 0,5г итогового вещества с 10% избытком NaHCO_3 (Табл.3):

Таблица 3

Образец	М $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	М $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	М $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	М NaHCO_3	Масса образца	Выход
$\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,108	2,480	0,989	2,023	0,36	72%
$\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,327	2,499	0,775	2,038	0,27	54%
$\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,548	2,517	0,558	2,053	0,36	72%
$\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,773	2,536	0,337	2,069	0,37	74%
$\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,002	2,555	0,113	2,084	0,34	68%
NiAl_2O_4	1,117	2,565	0,000	2,092	0,35	70%

Методика синтеза

1. Навесили исходные вещества согласно проведенным расчетам
2. Перетерли смесь исходных веществ в ступке для лучшей гомогенизации
3. Добавили в литровый стакан с вскипяченной дистиллированной водой смесь исходных веществ небольшими порциями при перемешивании на магнитной мешалке. Наблюдали выделение газа. Замерили pH среды – получили слабощелочную среду.
4. Оставили раствор отстаиваться, а затем с помощью декантации удалили избытки маточного раствора.
5. Брали пробу на сульфаты и карбонаты с помощью хлорида бария. Промывали осадок кипящей дистиллированной водой до исчезновения реакции с BaCl_2 .
6. Отфильтровали осадок на бумажном фильтре и поставили высушиваться в сушильный шкаф.
7. Прокалили в фарфоровом тигле на пламени горелки
8. Перетерли полученный порошок в ступке для лучшей гомогенизации, перенесли в алундовый тигель
9. Отдали на отжиг на 900°C на 2ч, а затем на 2ч при 1200°C .



Рисунок 4

Выход по данному методу составил 54-74%

3. Исследование полученных образцов

Были получены образцы состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$ с использованием различных методов синтеза. Затем были исследованы внешний вид, кристаллическая структура, а также магнитную восприимчивость полученных образцов. Также было проверено выполнение законов Вегарда для серий образцов.

3.1. Анализ окраски полученных образцов

Цвет и интенсивность окраски полученных образцов определяется положением и степенью замещения катионов Ni^{2+} . Когда катионы никеля занимают тетраэдрические пустоты, соединения приобретают желтую окраску, а когда катионы никеля занимают октаэдрические пустоты, образцы приобретают голубую окраску. Так как мы предполагаем, что полученная нами шпинель будет обращенной, мы можем ожидать голубой окраски от соединений, в которых катионы никеля замещают катионы цинка, поскольку в обращенной шпинели цинк находится в октаэдрических пустотах. А от серии с замещением катионов алюминия на катионы мы можем ожидать зеленой окраски, поскольку алюминий в обращенной шпинели находится как в октаэдрических, так и в тетраэдрических пустотах.

3.1.1. Анализ окраски шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

3.1.1.1. Метод гомогенизации плавлением с твердофазным спеканием

Полученные образцы имеют голубую окраску, при этом интенсивность окрашивания увеличивается с увеличением процентного содержания Ni^{2+} . Это свидетельствует о том, что произошло встраивание катионов никеля вместо цинка в кристаллическую решетку (рис.5).



Рисунок 5

3.1.1.2. Метод гидрокарбонатного соосаждения с твердофазным спеканием

Полученные методом гидрокарбонатного соосаждения образцы с твердофазным спеканием имеют более яркую окраску, чем образцы, полученные методом твердофазного спекания. Это свидетельствует о том, что замещение прошло полнее, чем в первом случае (рис.6).



Рисунок 6

3.1.2. Анализ окраски шпинелей состава $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$

Полученные образцы имеют зеленую окраску, при этом интенсивность окрашивания увеличивается с увеличением процентного содержания Ni^{2+} . Это свидетельствует о том, что произошло встраивание катионов никеля не только в тетраэдрические, но и в октаэдрические пустоты кристаллической решетки. Это соответствует нашему предположению о том, что наша шпинель является обращенной и Al находится и в октаэдрических, и в тетраэдрических пустотах. (рис.7).



Рисунок 7

3.2. Рентгенофазовый анализ полученных образцов

РФА применяется для идентификации отдельных фаз в смеси на основе дифракционной картины даваемой образцом. 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.

По закону Вульфа-Брэгга, максимумы дифракционной картины будут наблюдаться на определенных углах рассеяния в зависимости от межплоскостных расстояний:

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

Где λ - длина волны облучения, n – порядок дифракционного максимума, d – межплоскостное расстояние, θ - угол рассеяния.

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.

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).

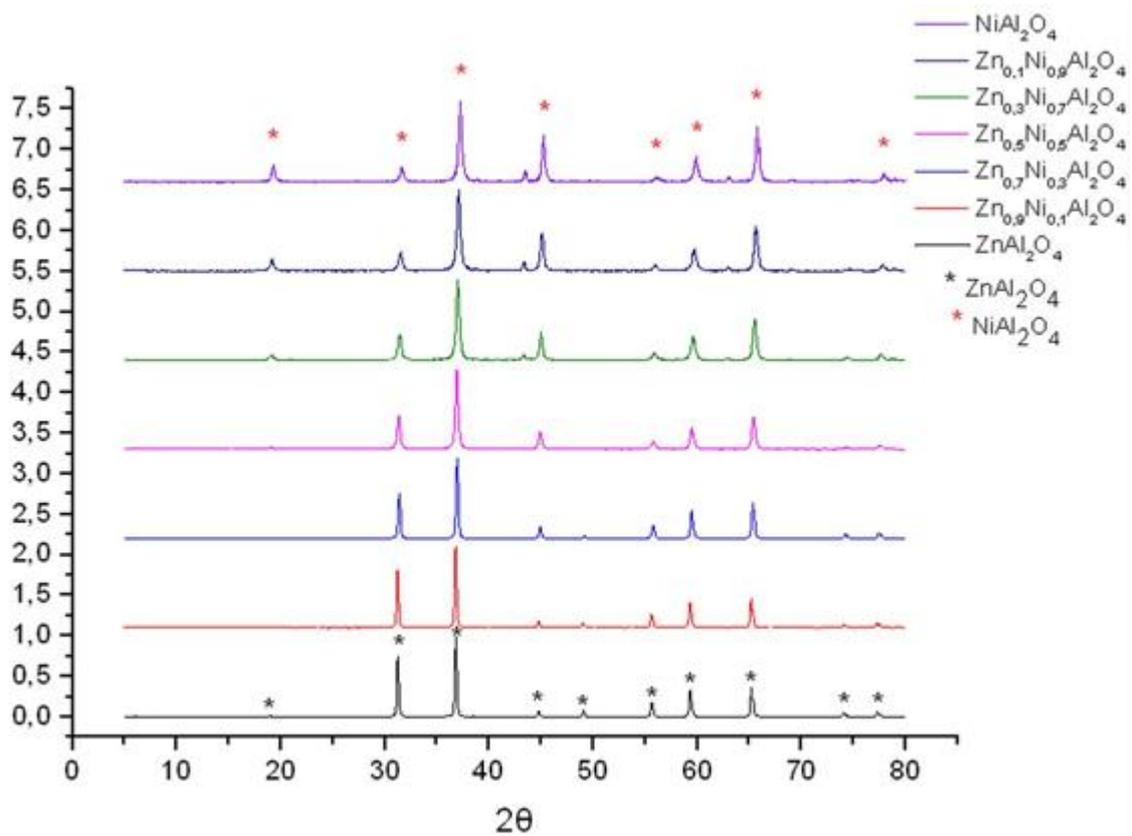
Данные были получены с использованием метода рентгенофазового анализа (РФА) и обработаны в программе STOE Win XPOW Version 1.06. Метод РФА заключается в том, что кристаллографические плоскости образца являются дифракционными решётками, на которых могут дифрагировать лучи рентгеновского излучения. Результат анализа образцов представлен на дифрактограммах, которые анализировали.

3.2.1. Рентгенофазовый анализ шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

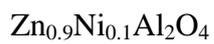
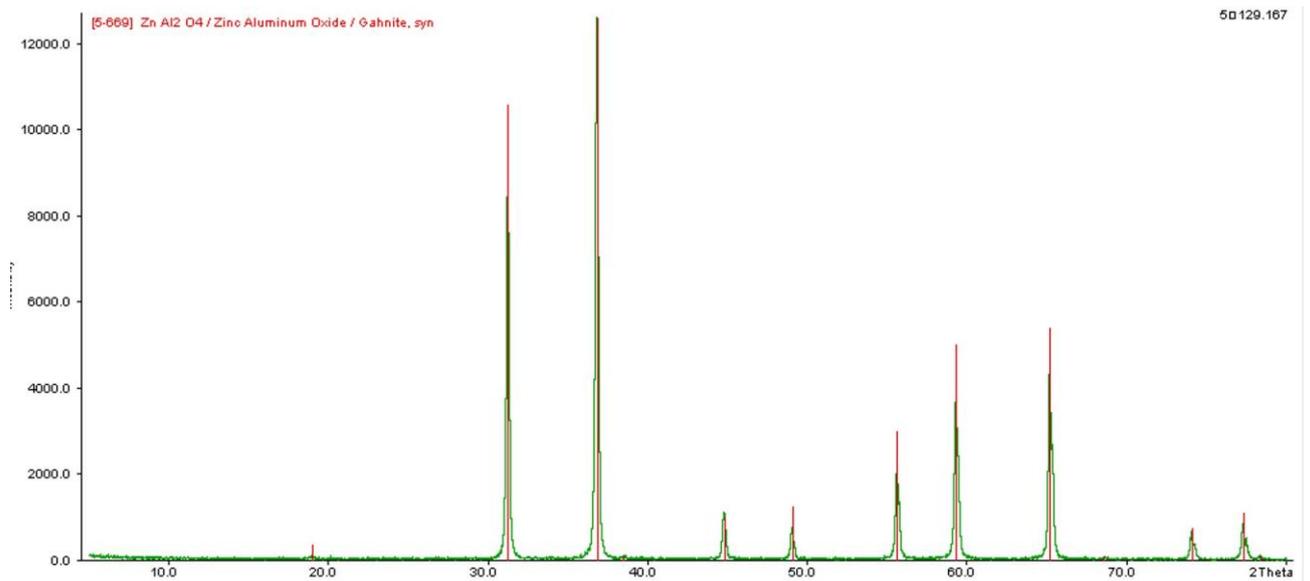
Так как $R_{Ni^{2+}} < R_{Zn^{2+}}$, то согласно формуле Вульфа-Брэгга мы ожидаем смещение пиков в сторону больших углов.

3.2.1.1. Метод гомогенизации плавлением с твердофазным спеканием

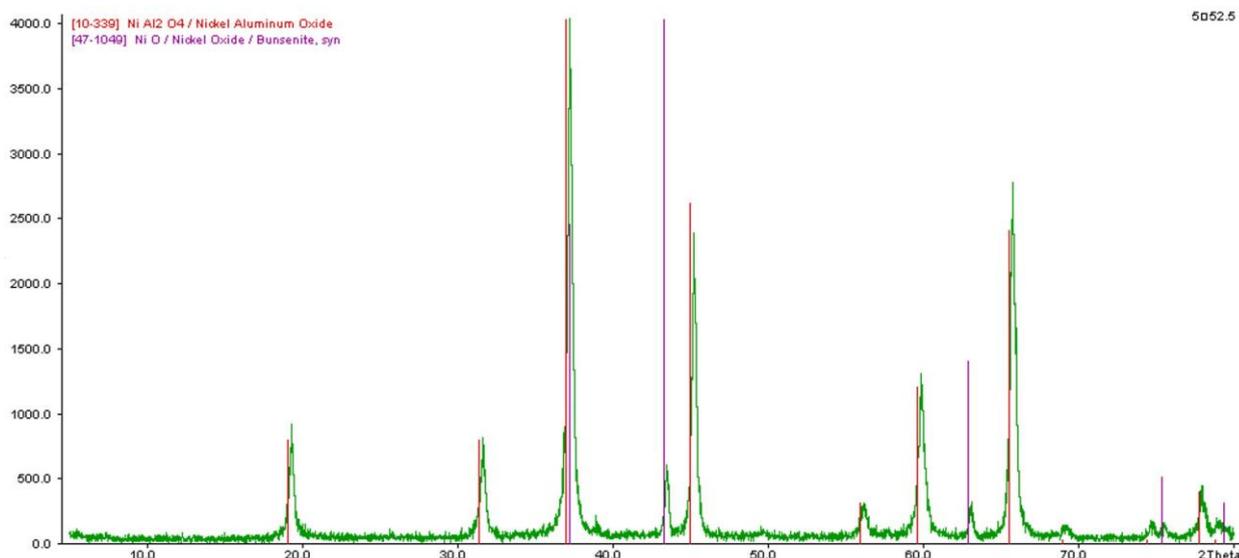
При анализе серии образцов, в которой росла степень замещения ионов цинка, мы наблюдаем смещение пиков в сторону больших углов, что подтверждает теоретические данные. При небольших замещениях получают однофазные образцы, при больших замещениях появляется примесь NiO.



Ниже представлен фазовый анализ отдельных образцов.



В образце присутствует одна фаза, которая соответствует замещенной шпинели $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$.



В образце присутствуют две фазы. Одна из фаз соответствует NiAl_2O_4 , а вторая фаза – примесная, NiO .

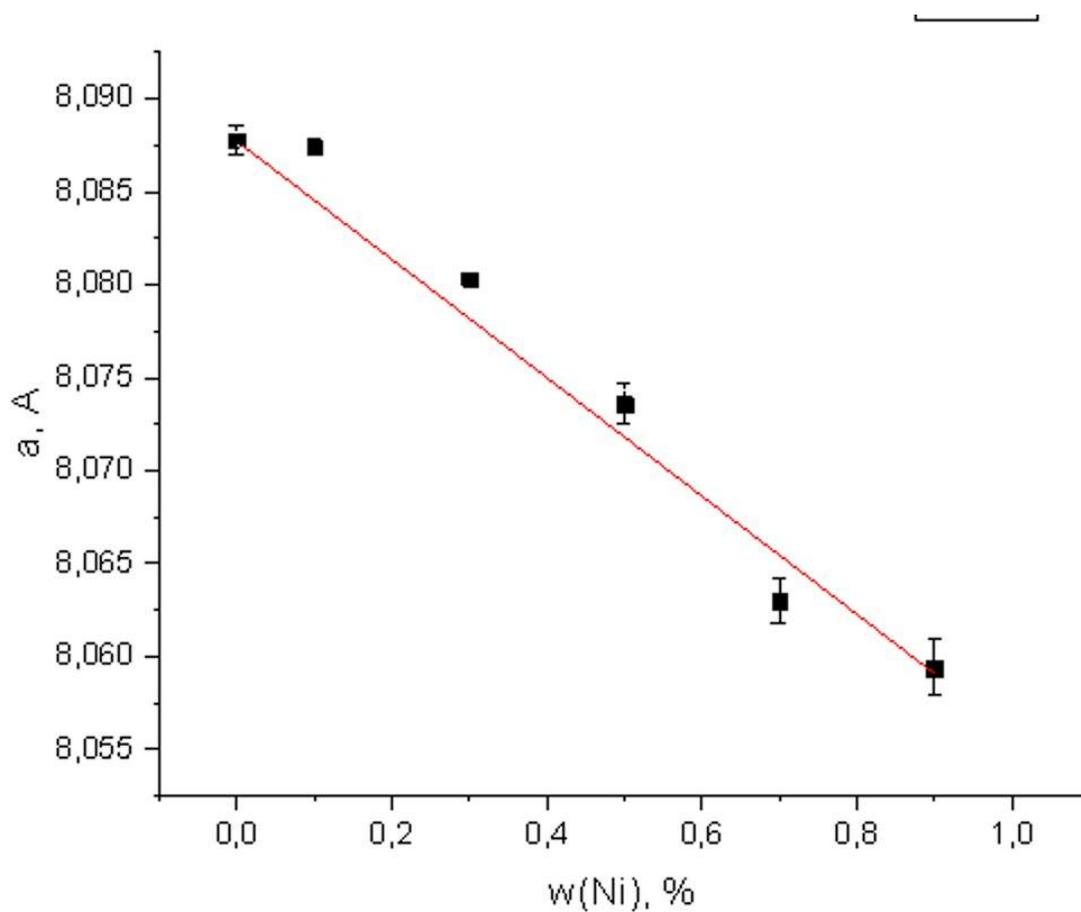
На основе данных РФА был произведен расчет параметров кристаллической решетки. Полученные данные приведены в таблице ниже.

Таблица 4

Образец	Параметр кристаллической решётки, Å	Примеси
ZnAl_2O_4	8,0878(8)	-
$\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	8,0874(4)	-
$\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	8,08032(13)	-
$\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	8,0736(11)	-
$\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	8,0630(12)	NiO
$\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	8,0594(15)	NiO
NiAl_2O_4	8,0480(4)	NiO

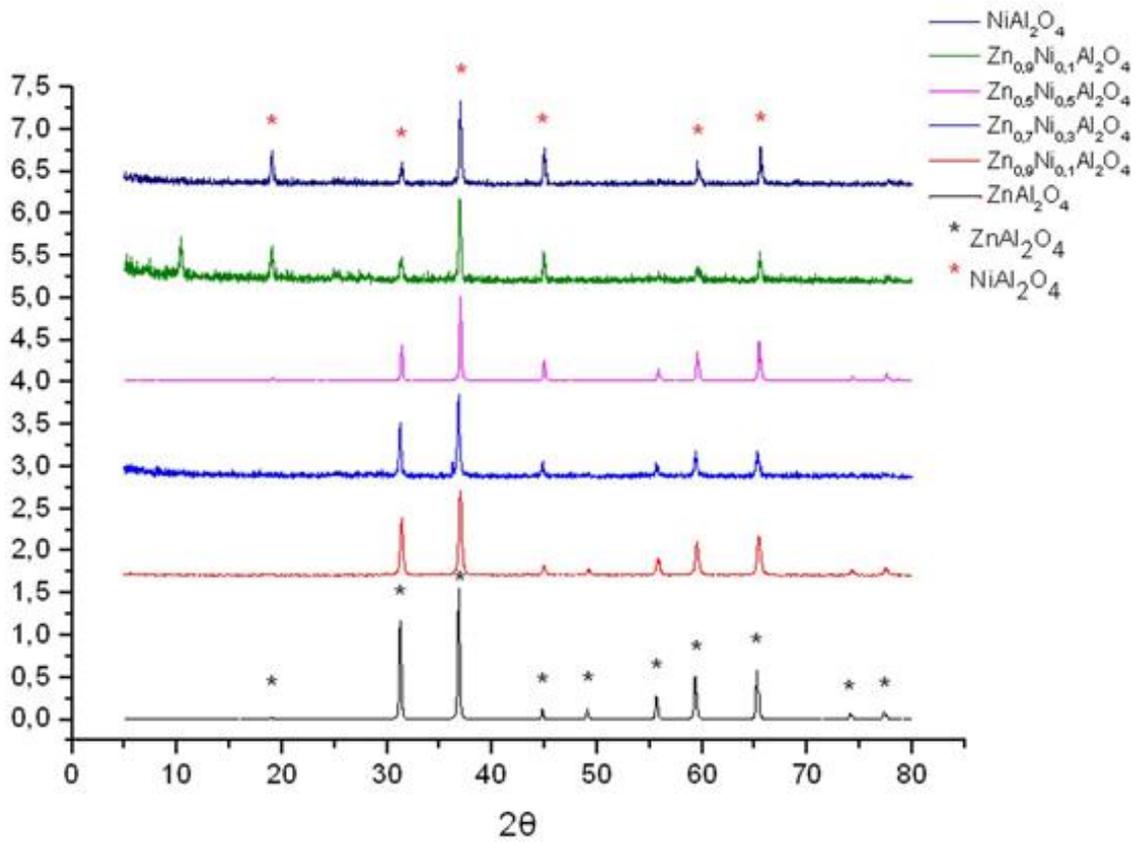
Закон Вегарда — аппроксимированное эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов

Также было проверено выполнение закона Вегарда для синтезированных образцов. Мы построили график зависимости параметра ячейки от степени замещения ионами Ni^{2+} . Можно заметить, что для синтезированных образцов закон Вегарда выполняется с достаточно высокой точностью.

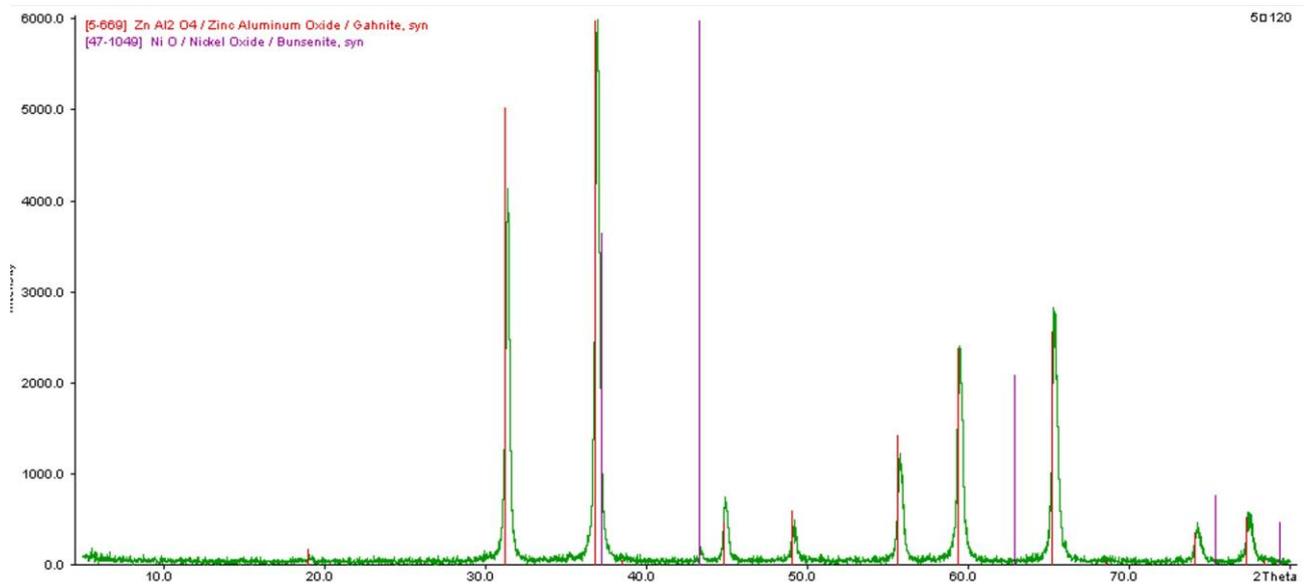


3.2.1.2. Метод гидрокарбонатного соосаждения с твердофазным спеканием

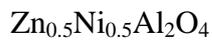
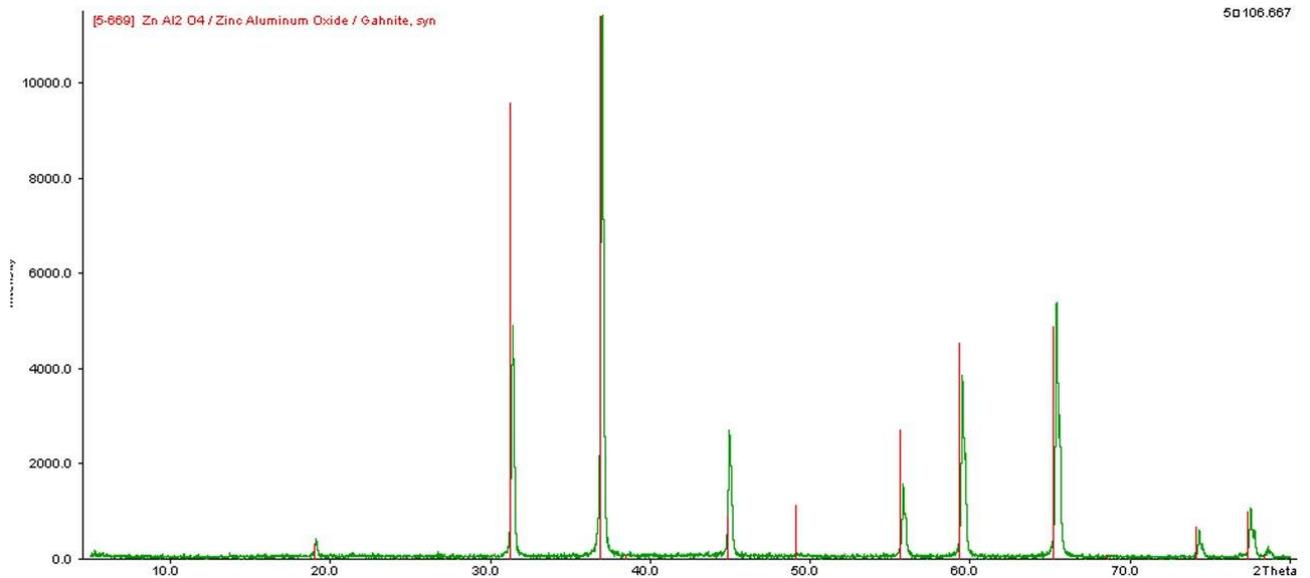
При анализе серии образцов, в которой росла степень замещения ионов цинка, мы наблюдаем смещение пиков в сторону больших углов, что подтверждает теоретические данные. Однако в некоторых образцах наблюдается примесь NiO.



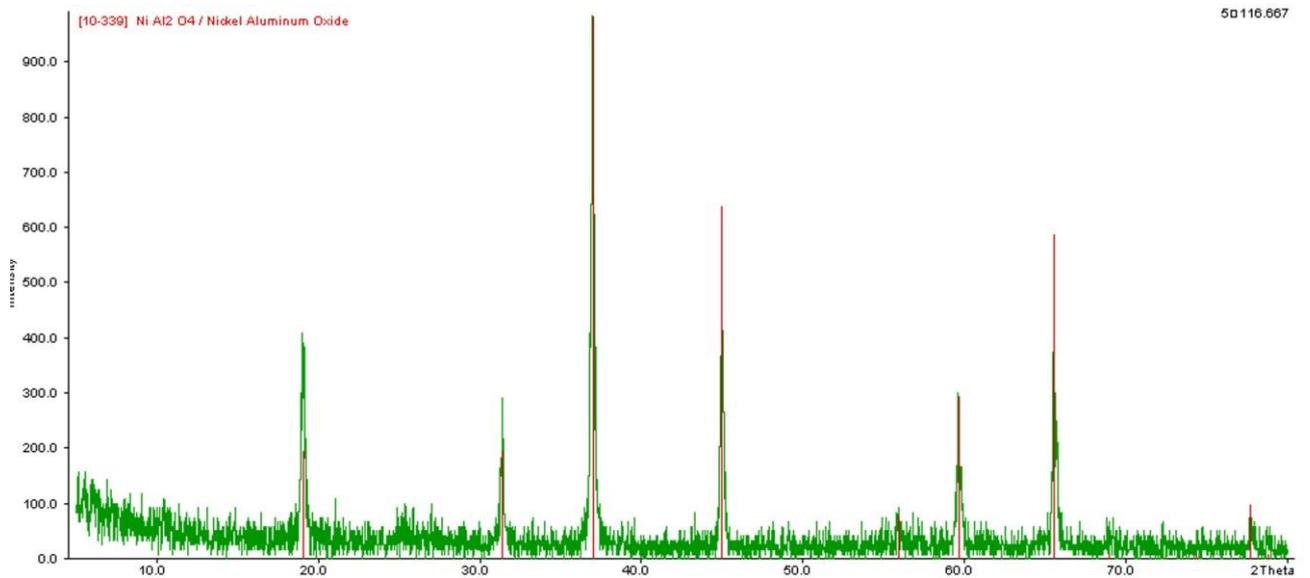
Ниже представлен фазовый анализ отдельных образцов.



В образце присутствуют две фазы. Одна из фаз соответствует $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$, а вторая фаза – примесная, NiO .



В образце присутствует одна фаза, которая соответствует замещенной шпинели $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$.



В образце присутствует одна фаза, которая соответствует NiAl_2O_4 .

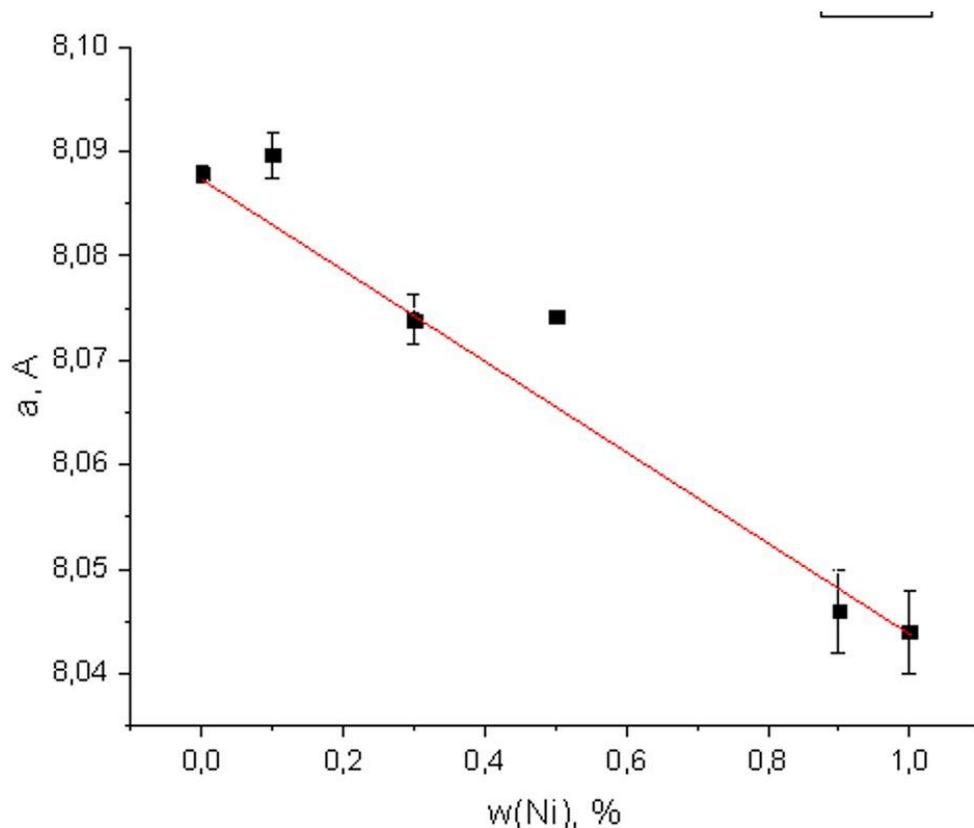
На основе данных РФА был произведен расчет параметров кристаллической решетки. Полученные данные приведены в таблице ниже.

Таблица 5

Образец	Параметр кристаллической решётки, Å	Примеси
$\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$	8,0897 (22)	NiO
$\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$	8,0739 (24)	-
$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	8,07422 (16)	-

$Zn_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$	Не присутствует необходимая фаза	-
$Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$	8,046 (4)	NiO
$NiAl_2O_4$	8,044 (4)	-

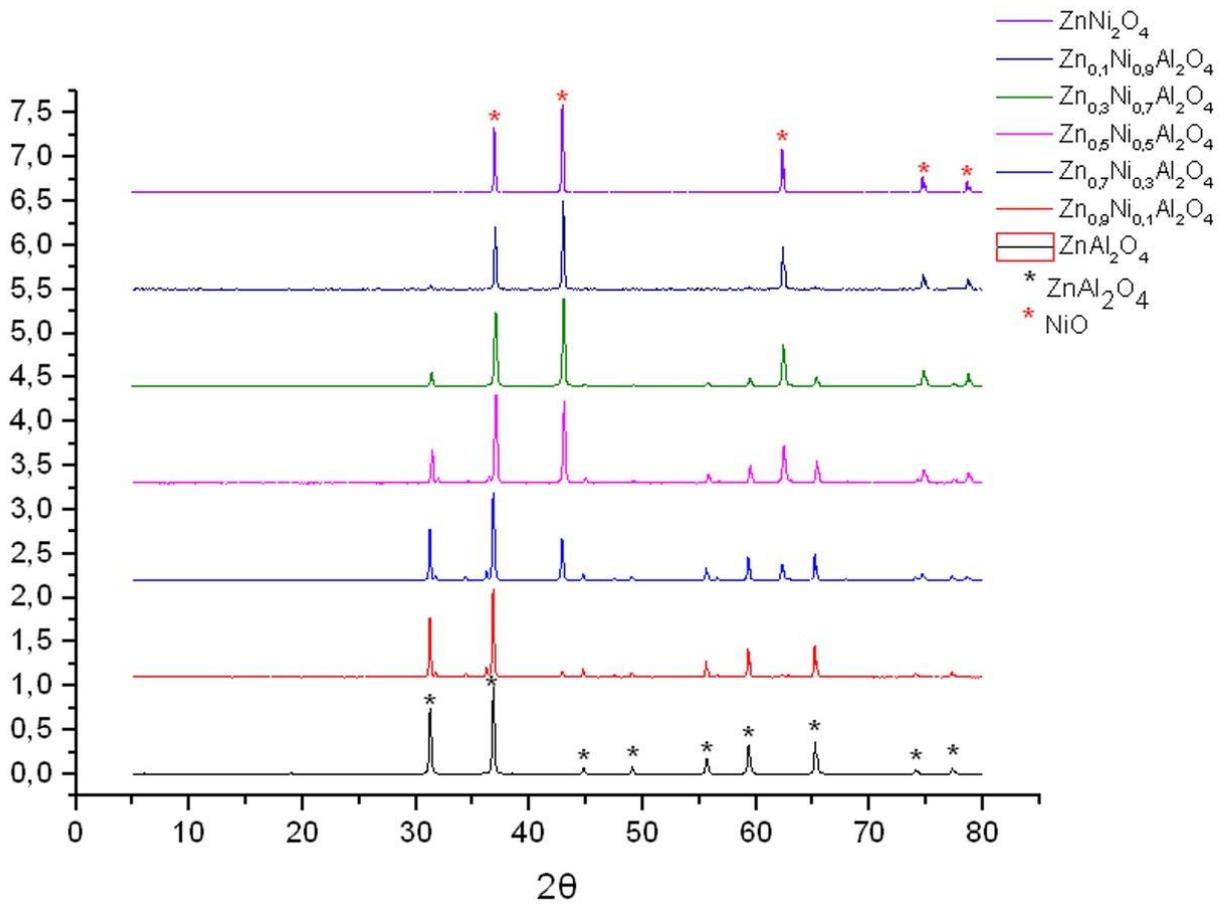
Мы проверили выполняется ли закон Вегарда для данной серии образцов. Был построен график зависимости параметра ячейки от степени замещения ионами Ni^{2+} . Можно заметить, что для синтезированных образцов закон Вегарда выполняется с некоторой точностью.



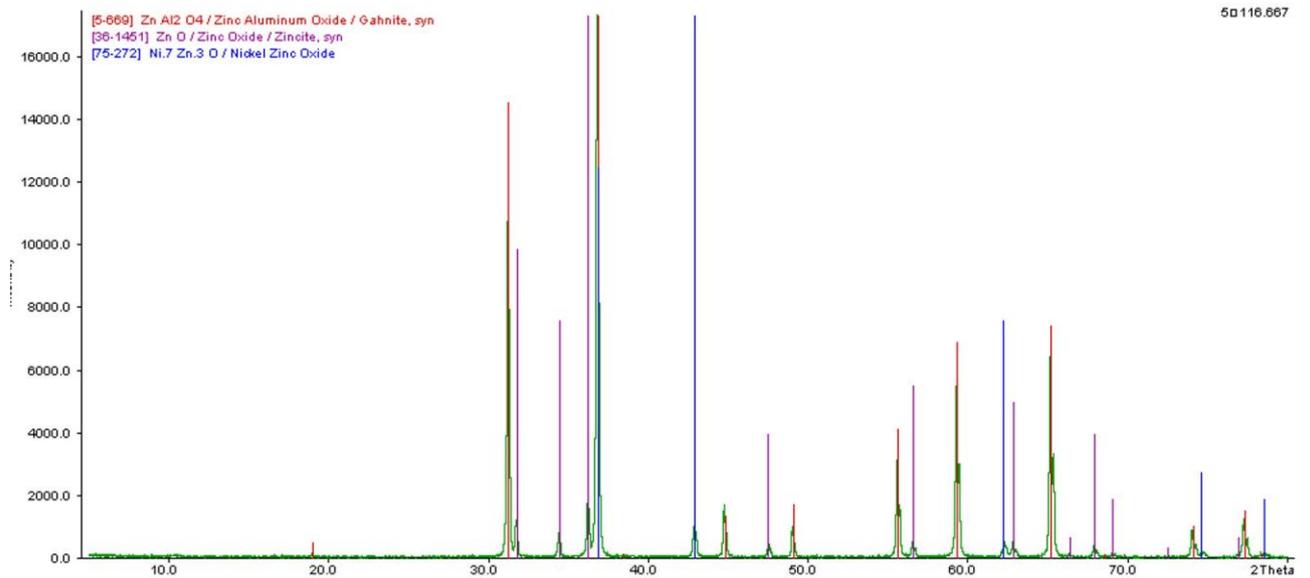
3.2.2. Рентгенофазовый анализ шпинелей состава $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$

Так как $R_{Ni^{2+}} > R_{Al^{3+}}$, то согласно формуле Вульфа-Брэгга мы ожидаем смещение пиков в сторону меньших углов.

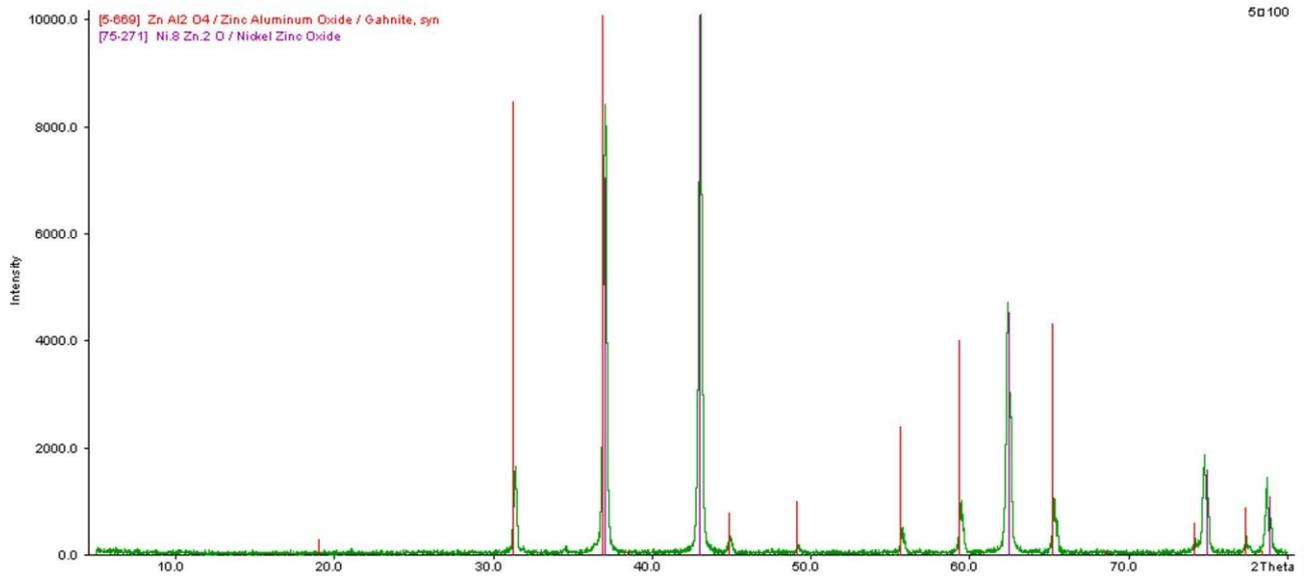
При анализе серии образцов, в которой росла степень замещения ионов алюминия, мы наблюдаем смещение пиков в сторону меньших углов, что подтверждает теоретические данные. Однако в образцах наблюдаются примеси NiO, ZnO, $Ni_{0,7}Zn_{0,3}O$ и $Ni_{0,8}Zn_{0,2}O$.



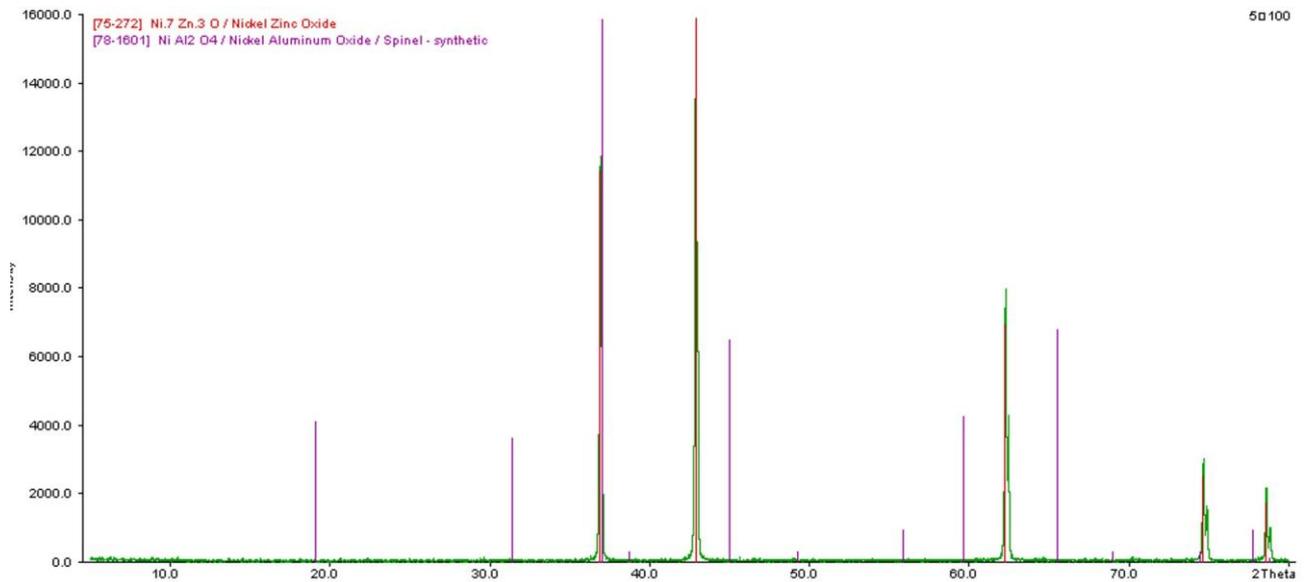
Ниже представлен фазовый анализ отдельных образцов.



В образце присутствуют три фазы. Одна из фаз соответствует Zn(Ni_{0.1}Al_{0.9})₂O₄, а другие фазы – примесные: ZnO и Ni_{0.7}Zn_{0.3}O.



В образце присутствуют две фазы. Одна из фаз соответствует $\text{Zn}(\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_2\text{O}_4$, а вторая фаза – примесная, $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$.



В образце присутствуют две фазы. Одна из фаз соответствует NiAl_2O_4 , а вторая фаза – примесная, $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$

На основе данных РФА был также произведен расчет параметров кристаллической решетки. Полученные данные приведены в таблице ниже.

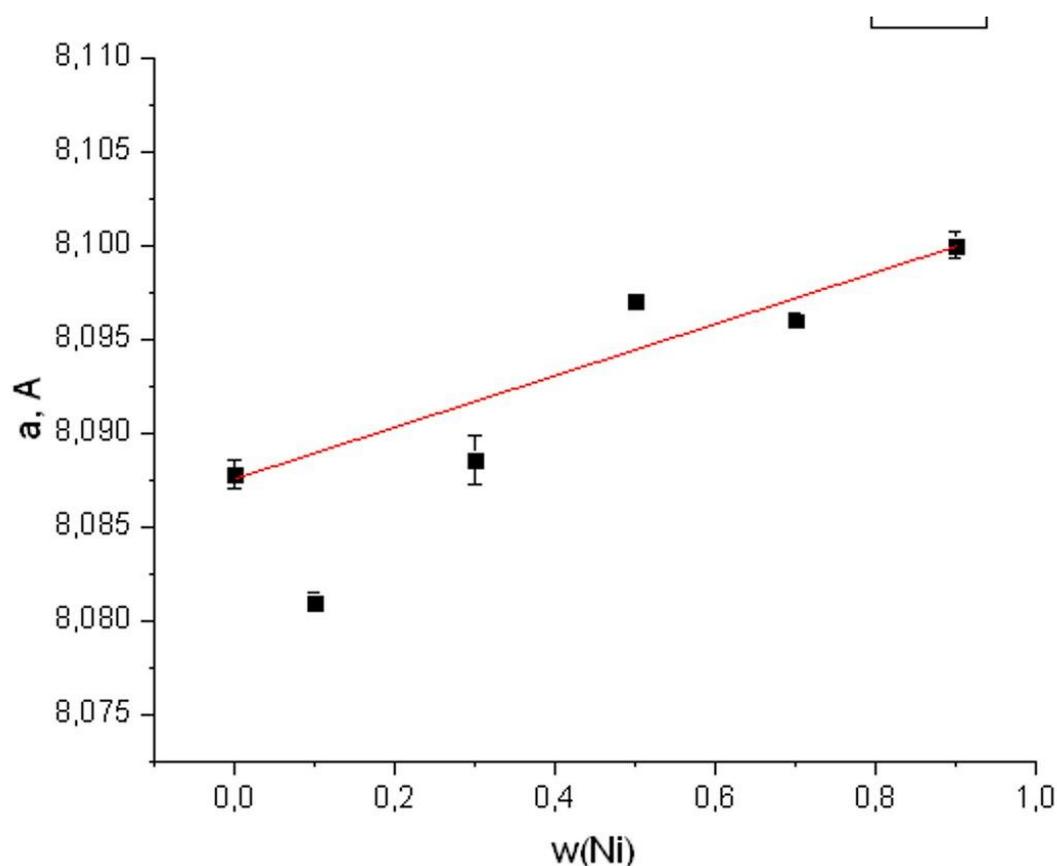
Таблица 6

Образец	Параметр кристаллической	Примеси
---------	--------------------------	---------

решётки, Å

ZnAl_2O_4	8,0878 (8)	-
$\text{Zn}(\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_{0,9})_2\text{O}_4$	8,081 (5)	ZnO и $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$
$\text{Zn}(\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_{0,7})_2\text{O}_4$	8,0886 (13)	ZnO и $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$
$\text{Zn}(\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$	8,097 (3)	ZnO и $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$
$\text{Zn}(\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_{0,3})_2\text{O}_4$	8,096 (4)	$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$
$\text{Zn}(\text{Ni}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_2\text{O}_4$	8,100 (7)	$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$
NiAl_2O_4	-	NiO

Затем, было проверено выполнение закона Вегарда для синтезированных образцов. Мы построили график зависимости параметра ячейки от степени замещения ионами Ni^{2+} . Можно заметить, что для синтезированных образцов закон Вегарда выполняется с некоторой точностью.

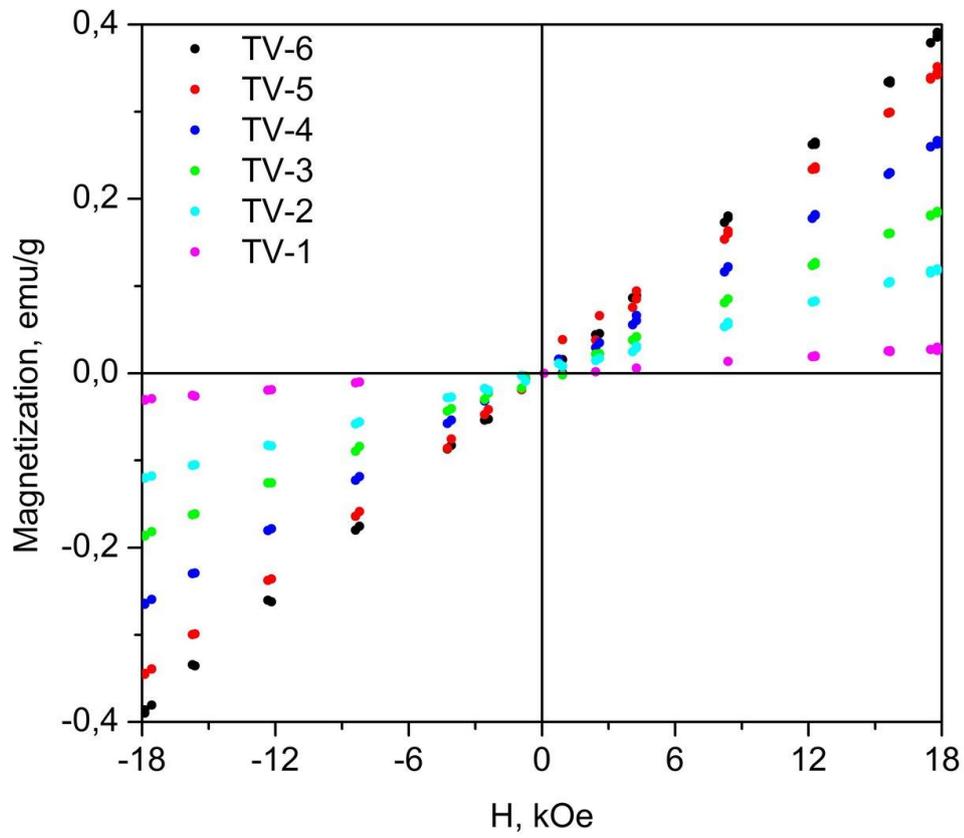


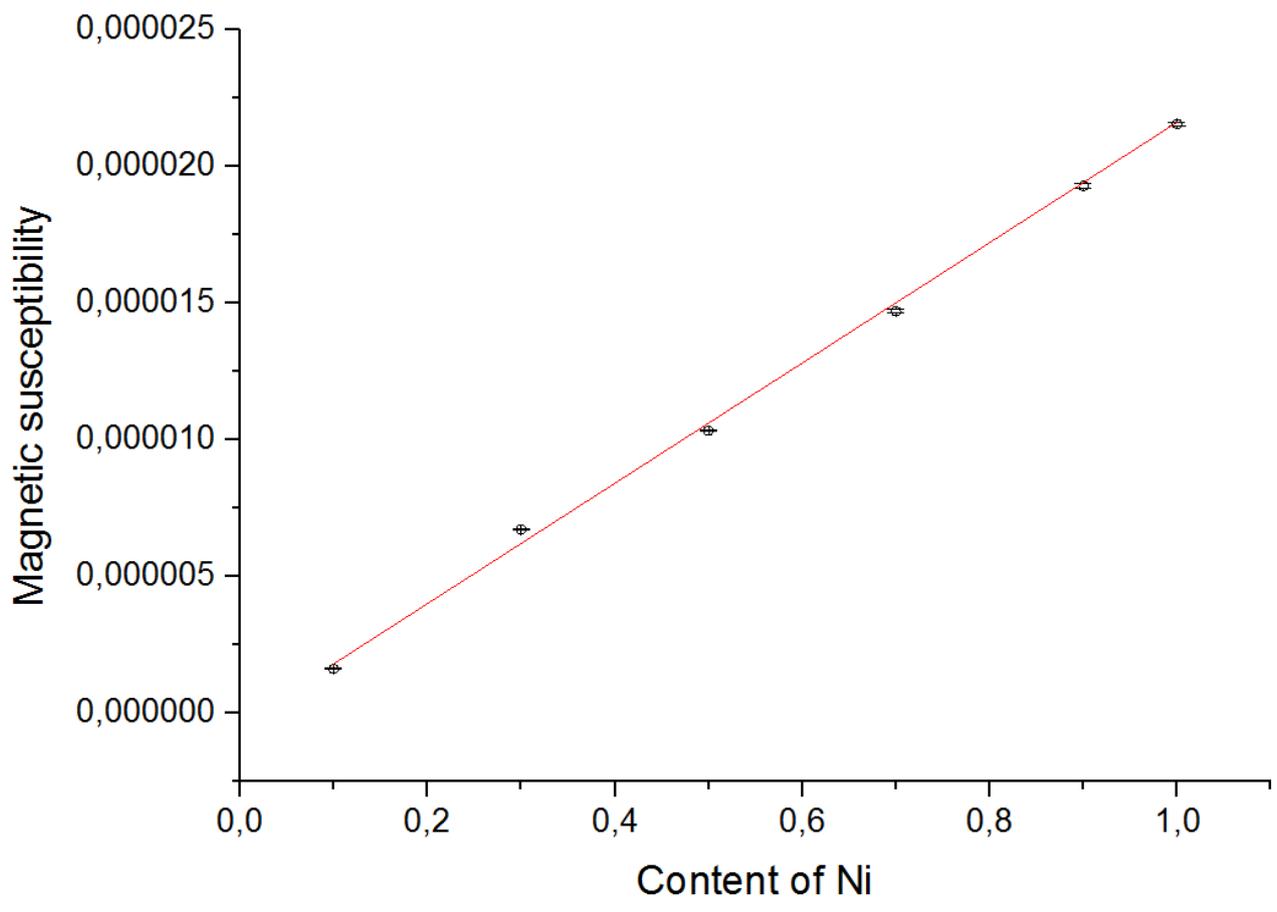
3.3. Исследование магнитных свойств полученных образцов

Магнитные измерения проводились на приборе типа «весы Фарадея» в магнитных полях напряженностью 18 кЭ при комнатной температуре. Точность измерения магнитного момента составляла 3%, точность определения приложенного магнитного поля ± 100 Э. При

калибровке прибора использовались стандартные образцы железиттриевого граната (NIST SRM-2853), соли Мора и магнитотвердого гескаферрита (калибровка поля).

3.3.1. Исследование магнитных свойств шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$





4. Выводы

- ✓ Синтезировали образцы с составами $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$, $x=0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1$.
- ✓ Синтезировали образцы методами гомогенизации плавлением с твердофазным спеканием и методом гидрокарбонатного соосаждения с твердофазным спеканием. Обнаружили, что первый метод характеризуется большим выходом и однофазностью, а второй большей степенью замещения Ni^{2+} .
- ✓ Установили, что для состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ существует непрерывный ряд твердых растворов с замещением от 0 до 100%, а для состава $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$ затруднительно получить чистые образцы, особенно при увеличении степени замещения, поскольку встраивание в тетраэдрические пустоты является невыгодным для катионов Ni^{2+} .
- ✓ Показали, что при увеличении степени замещения катионами никеля катионов цинка параметры кристаллической решетки уменьшаются, а при замещении катионами никеля катионов алюминия параметры решетки увеличиваются.
- ✓ Экспериментально подтвердили выполнение закона Vegarda.
- ✓ Показали, что при увеличении степени замещения магнитная восприимчивость полученных соединений увеличивается.
- ✓ Овладели основами работы в практикуме.
- ✓ Овладели навыками обработки РФА.

5. Благодарности

Мы хотели бы выразить благодарность за неоценимую помощь при работе в лаборатории: Жирову Александру Ивановичу, Зыкину Михаилу Александровичу, Брылеву Олегу Александровичу, Григорьевой Анастасии Вадимовне и Береговой Галине Давыдовне, за проведение отжига образцов Дорофееву Сергею Геннадьевичу, за помощь в снятии данных РФА Филипповой Татьяне Викторовне, за помощь в обработке данных РФА Лебедеву Василию Александровичу, за помощь в снятии и обработке магнитных измерений Анохину Евгению Олеговичу.

6. Список использованной литературы

1. Справочник химика (2-ое издание) т.3, «Химия», 1965
2. «Химия твёрдого тела», т.1. А.Вест, издательство «Мир», 1988
3. В.А. Алешин, К.М. Дунаева, А.И. Жиров и др.; под редакцией Ю.Д. Третьякова. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений. М.: Издательский центр «Академия», 2004
4. Дж. Хьюи, Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность, 1987
5. Отчёты студентов ФНМ по десятинедельному практикуму прошлых лет