

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ МИХАИЛА ВАСИЛЬЕВИЧА  
ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

## **Отчет по десятинедельному практикуму:**

Синтез и исследование оксидных систем ZnO-NiO и MgO-NiO

Выполнили студенты 1ого курса:

Орлов Е.Д.

Бирюков А.С.

Научные руководители:

Жиров А.И

Зыкин М.А

Григорьева А.В

Брылев О.А.

Москва, 2017

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	3
Цели работы.....	3
Литературный обзор .....	4
Экспериментальная часть.....	6
Синтез прекурсоров .....	6
Синтез твердых растворов.....	6
Фазовая диаграмма системы ZnO-NiO .....	8
РФА.....	8
Ni <sub>0,35</sub> Zn <sub>0,65</sub> O.....	8
Ni <sub>0,8</sub> Mg <sub>0,2</sub> O .....	9
Закон Вегарда .....	9
Полученные образцы .....	10
Выводы .....	11
Пожелания следующим поколениям .....	12
Благодарности .....	12
Список использованной литературы .....	13

## Введение

Целью нашей работы было получение систем твёрдых растворов ZnO-NiO и ZnO-MgO, а также получение основных навыков работы в лаборатории. Обе системы образуют растворы в ограниченных условиях. Наибольший интерес представляла система ZnO-NiO, так как данная наноструктура является отличным материалом для фотокаталитических процессов.

Поскольку лимитирующей стадией твердофазных реакций чаще всего является диффузия реагентов в слое продукта, разделяющем реагенты, большое внимание было уделено методам гомогенизации. В наших синтезах были применены химические методы гомогенизации: соосаждение оксалатов и гидрокарбонатов.

Стоит отметить, что объектами наших синтезов были окрашенные соединения. Возможность визуального контроля позволяет определять полноту протекания реакции.

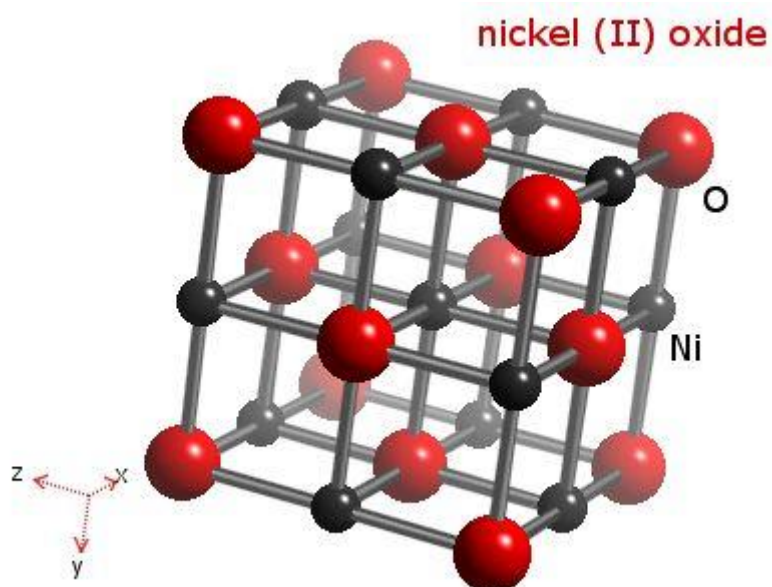
## Цели работы

- Синтез систем твердых растворов NiO-ZnO и NiO-MgO
- Синтез прекурсоров
- Исследование полученных соединений методом рентгенофазового анализа
- Оформление полученных результатов в форме отчета
- Выработать навык работы в лаборатории
- Овладеть навыками обработки данных РФА

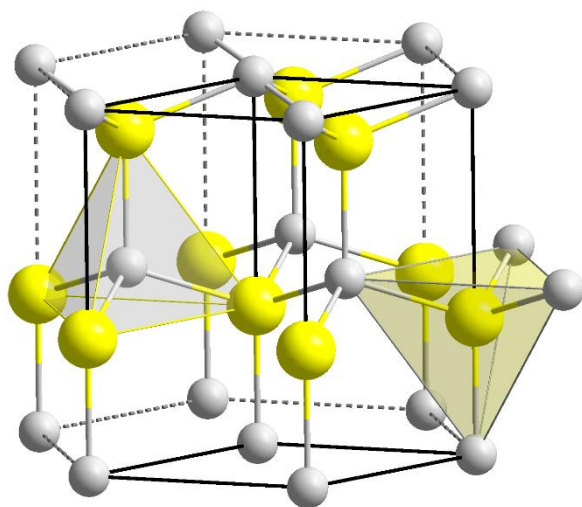
## Литературный обзор

Соединения ZnO-NiO, MgO-NiO.

NiO & MgO - кубическая структура (тип NaCl);



ZnO - гексагональная структура (тип ZnS, вюрцит)



Системы ZnO-NiO находят своё применение в сфере фотокатализаторов, например, в восстановлении окружающей среды (обеззараживание сточных вод), за счёт своей нетоксичности, а также термической и химической стабильности в водной среде. Также преимуществом данной системы является высокая светочувствительность и низкая стоимость, относительно других распространённых аналогов (TiO<sub>2</sub>). NiO в данном случае выступает в качестве легирующего элемента или основы композита, так как он, в сравнении с чистым ZnO, повышает его устойчивость к образованию гидроксидов, а также снижает скорость нежелательной дырочной рекомбинации.

Система MgO-NiO может использоваться в качестве катализаторов или прекурсоров катализаторов для органических реакций, также они находят применение в изготовлении керамических красителей.

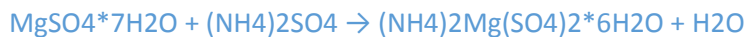
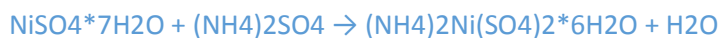
Помимо прочего, двойные оксиды находят применение в терморезисторах и термометрах сопротивления.

По поводу оксидных систем известно, что для них весьма характерно образование твердых растворов, которые представляют собой фазы переменного состава. Зачастую для получения материалов с исходными свойствами или изменёнными в требуемую сторону, эти материалы модифицируют, изменяя состав, что приводит к образованию твердых растворов, как и в данном случае для системы ZnO –NiO, где было необходимо повысить устойчивость системы.

В данной работе была поставлена цель изучить системы ZnO-NiO и MgO-NiO, путём исследования изменения рентгенографических параметров и исследование зависимости цвета систем от мольного содержания Ni в этих системах.

## Экспериментальная часть

### Синтез прекурсоров



Были приготовлены горячие насыщенные растворы сульфатов никеля, магния и аммония (Данные по растворимости были взяты из справочника химика т.3). Растворы сульфатов аммония и магния, и сульфатов аммония и никеля были попарно смешаны и поставлены в кристаллизатор, до выпадения осадка. Полученные осадки были отфильтрованы на фильтре Шотта и промыты два раза дистиллированной водой, после чего сушились в течение нескольких дней при комнатной



температуре.

### Синтез твердых растворов

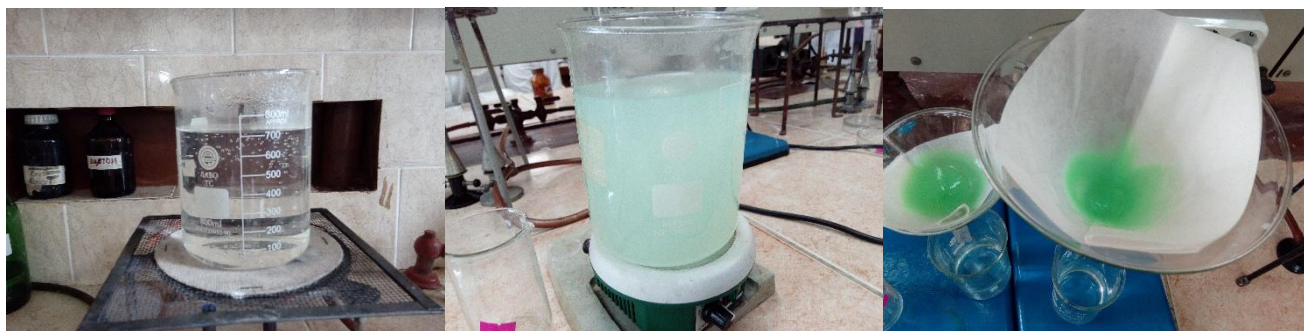
#### *Карбонатное соосаждение*



Стакан на 800 мл наполнялся на три четверти дистиллированной водой, после чего ставился на асбестовую сетку и на газовой горелке вода доводилась до кипения. В горячую воду на магнитной мешалке порционно добавлялась навеска из гидрокарбоната натрия и двух шенитов (никелевого и цинкового или никелевого и магниевое). Перемешивание продолжалось до прекращения выделения газа, после чего стакан с содержимым отстаивался в течении некоторого промежутка времени. После чего раствор декантировался и промывался кипятком, до тех пор, пока проба на карбонат и сульфат ионы не переставала давать видимый эффект.



Оставшаяся после декантации взвесь была отфильтрована на бумажном фильтре, и оставлена на просушку в течении нескольких дней. Полученная сухая смесь гидроксидов была отожжена в фарфоровом тигле на газовой горелке, а после в алундовом, в муфельной печи, при 900°C и

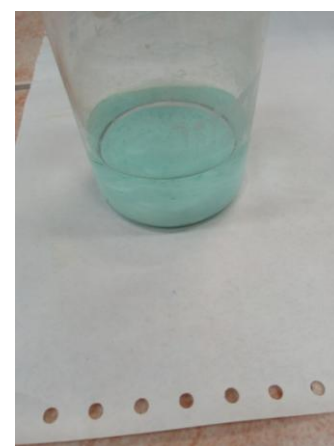


1200°C.

### Оксолатное соосаждение



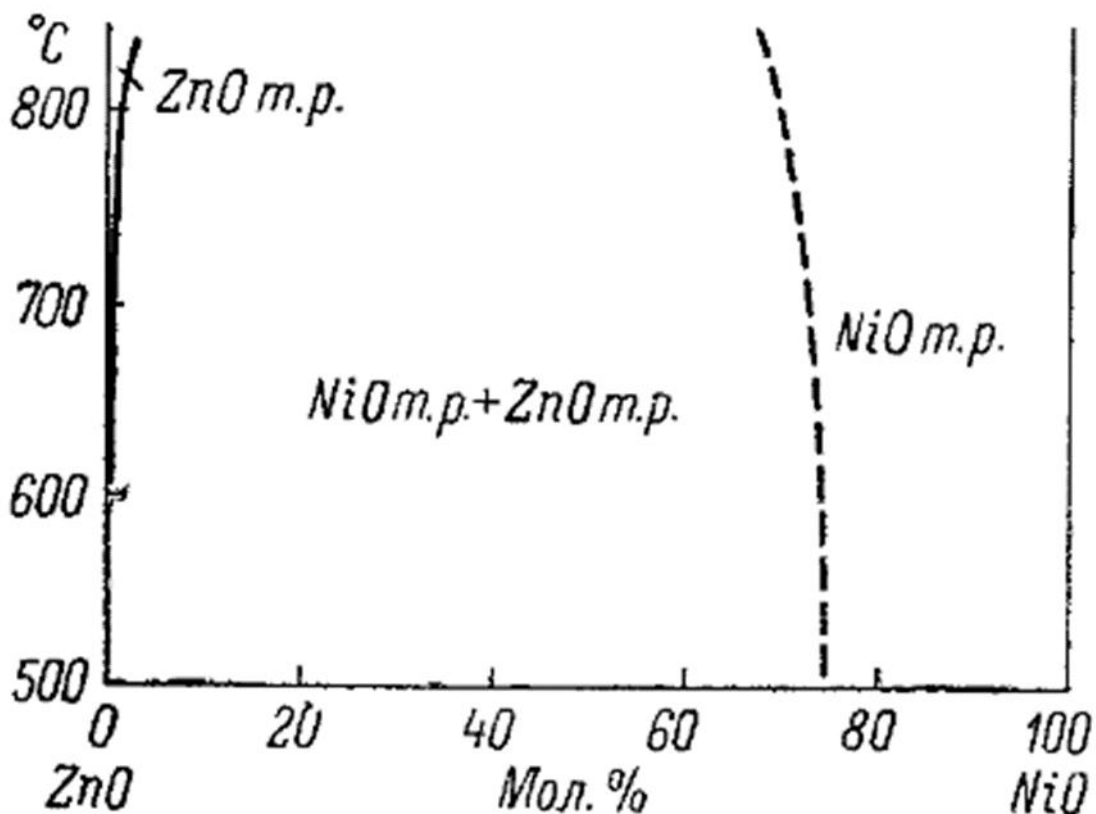
Смесь оксолатов перетиралась в ступке, после чего отжигалась в фарфоровом тигле под тягой. Полученная после отжига смесь повторно перетиралась, после чего проводился отжиг смеси в муфельной печи при 900°C и 1200°C.



	Карбонатное соосаждение	Оксолатное соосаждение
Преимущества	<p>Максимально возможная степень гомогенизации системы.</p> <p>Легкость в приготовлении прекурсоров</p>	<p>Метод требует мало времени.</p>
Недостатки	<p>Большие затраты времени на очищение раствора от примесей</p> <p>Фильтрование и, в особенности, сушка гидроксидов занимают много времени.</p>	<p>Несколько меньшая степень гомогенизации в системе оксидов).</p> <p>Затрудненный, ввиду долгой фильтрации, синтез прекурсоров.</p>

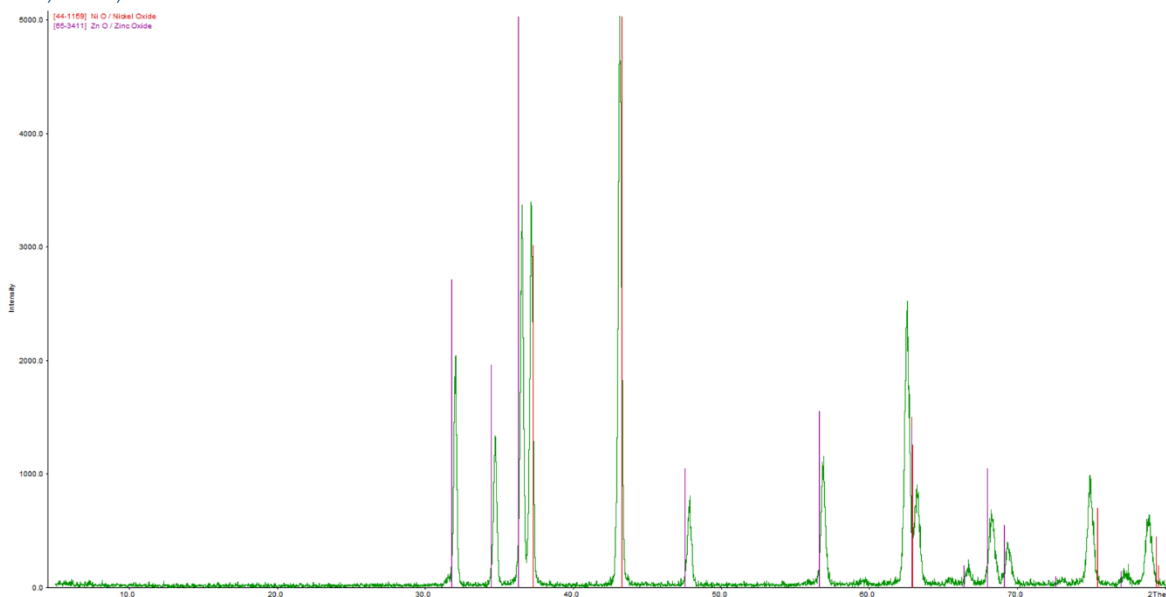
## Фазовая диаграмма системы ZnO-NiO

На основании фазовой диаграммы ZnO-NiO можно сказать, что границы твёрдых растворов на основе NiO гораздо шире, чем границы твёрдых растворов на основе ZnO. Растворимость NiO в окиси цинка незначительна и составляет при 800°C 0.9 мол.%. Растворимость ZnO в окиси никеля доходит до 29 мол.% при 700°C.

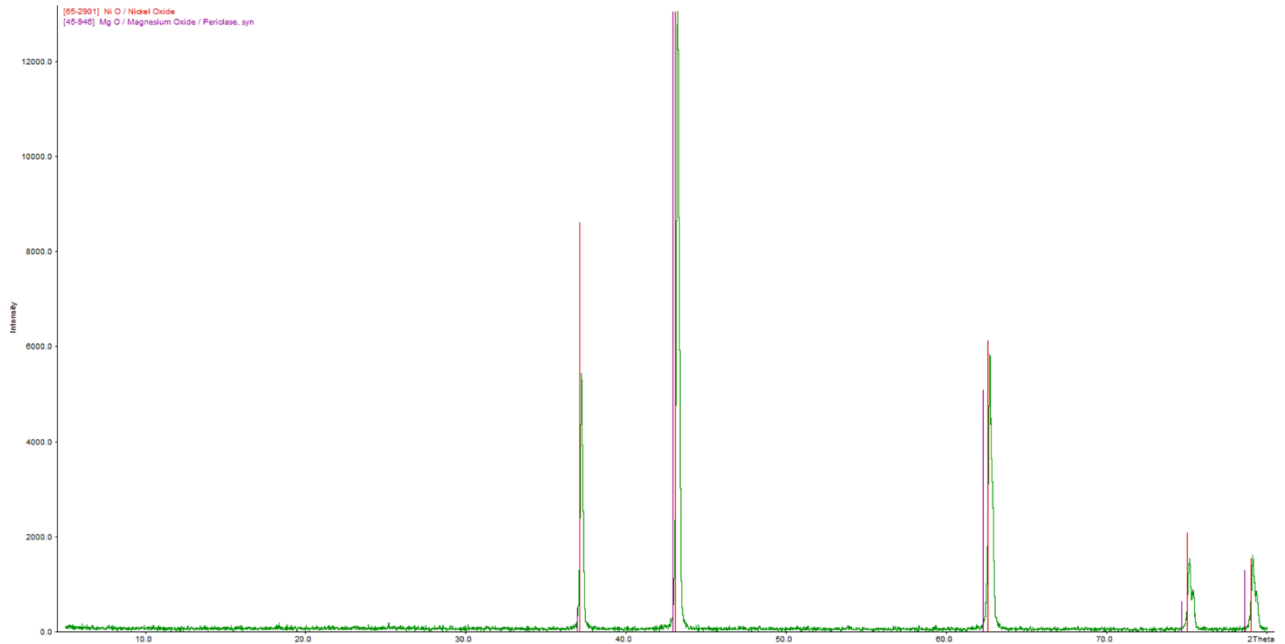


## РФА

Ниже представлены лучшие из обработанных нами рентгенограмм







### Закон Вегарда

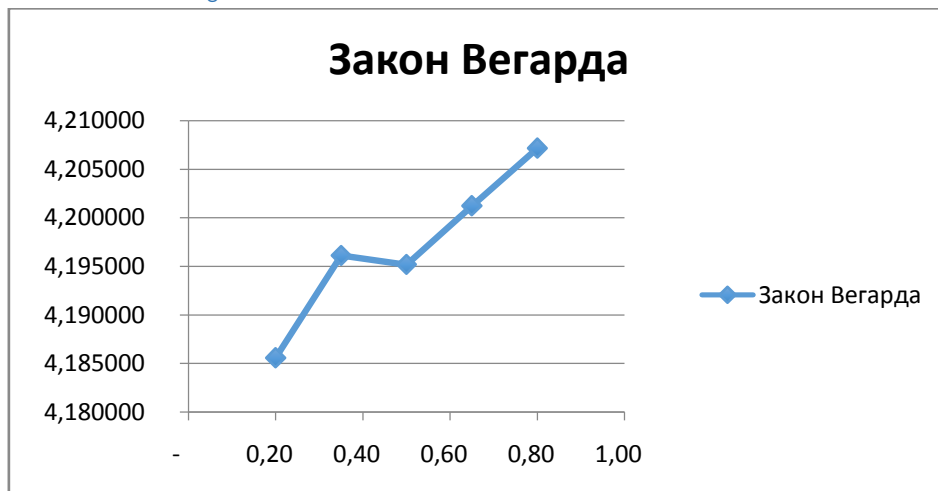
Это аппроксимированное эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решетки сплава и концентрацией отдельных его элементов.

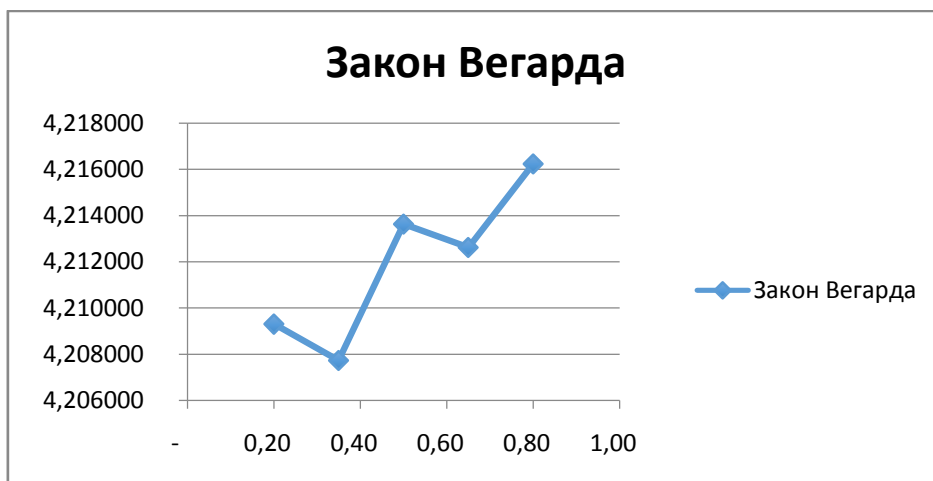
Таким образом, параметры кристаллической решётки ( $a$ ) твёрдого раствора (сплава) материалов с одинаковой структурой решётки, могут быть найдены путём линейной интерполяции между параметрами решётки исходных соединений, например для твёрдых растворов  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  и  $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ :

$$A_{\text{SiGe}} = x \cdot A_{\text{Si}} + (1-x) \cdot A_{\text{Ge}}$$

$$A_{\text{InPAs}} = x \cdot A_{\text{InP}} + (1-x) \cdot A_{\text{InAs}}$$

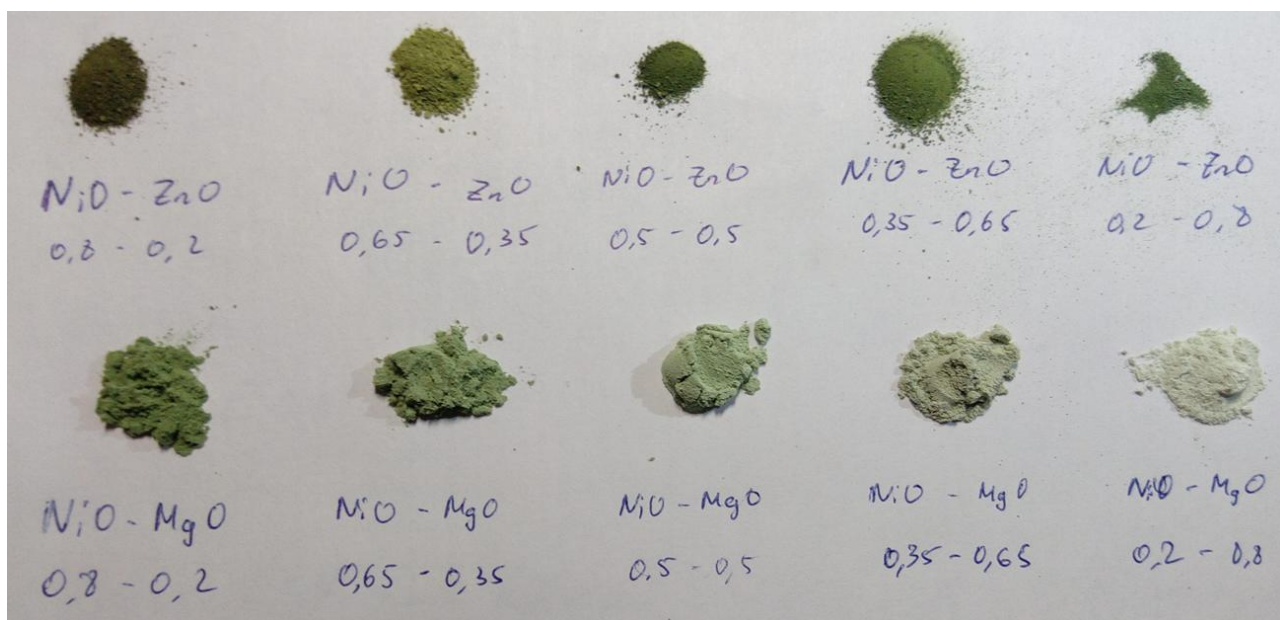
### Система NiO-MgO





Полученные образцы

Массовая доля Ni	Цвет образца(Zn)	Цвет образца(Mg)	Количество фаз(Zn)	Количество фаз(Mg)
0.8			2	2
0.65			2	2
0.5			2	2
0.35			2	2
0.2			1(?)	2



## Выводы

- Было выявлено, что преимущественно выполняется закон Вегарда (параметр кристаллической решетки линейно зависит от мольной доли замещающего элемента) для системы NiO-MgO и не выполняется для системы NiO-ZnO.
- Получено по пять образцов систем NiO-ZnO и NiO-MgO, из них все образцы системы NiO-ZnO, кроме одного, двухфазные, а все образцы системы NiO-MgO – однофазные.
- В зависимости от концентрации оксида никеля цвет образцов меняется
- Метод гидроксидного осаждения обеспечивает большую степень гомогенизации, нежели спекание оксидов

### Пожелания следующим поколениям

- Удостоверьтесь что в муфельной печи будут места, т.к. к середине прака они имеют обыкновение заниматься самыми сообразительными представителями вашего курса
- Асбестовые решетки неспроста имеют разные размеры. Возможно неплохо бы это узнать перед тем как ставить стакан с водой средних размеров на большую асбестовую решетку
- Со ступками работает совет №1
- Если вы делаете синтез двумя способами лучше сразу узнать какой из них самый быстрый/легкий
- Прекурсоры готовьте с большим запасом. И вам в случае чего меньше переделывать придется, и следующим поколениям радость
- Семинаристы не звери, лучше у них десять раз спросить про методику, нежели десять раз переделывать синтез
- Закон Вегарда в этом праке тоже неспроста
- Оксолаты плохо фильтруются
- Магниевый шенит плохо осаждается
- РФА долго делается
- А времени всего десять недель

### Благодарности

Мы выражаем благодарность Александру Ивановичу Жирову, Анастасии Вадимовне Григорьевой, Олегу Александровичу Брылёву и Михаилу Александровичу Зыкину за помощь в выполнении задач практикума, а также работникам практикума – Евгению Васильевичу Смирнову, Сергею Геннадьевичу Дорофееву и Галине Давыдовне Береговой.

## Список использованной литературы

1. А. Вест «Химия твёрдого тела» под редакцией Ю.Д. Третьякова, Москва, «Мир», 1988.
2. Справочник химика (т. 3). М: Химия, 1965.
3. Справочник по растворимости т.1, кн.2, М.-Л.: ИАН СССР, 1962
4. Химия твердого тела, Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д., 2006.
5. 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 год
6. Photocatalytic decolourization of dyes on NiO–ZnO nano-composites, Abdul Hameed, Tiziano Montini, Valentina Gombac and Paolo Fornasiero, published as an Advance Article on the web 12th March 2009 DOI: 10.1039/b817396f
7. Свободная энциклопедия Wikipedia
8. Отчёты студентов по десятинедельному практикуму прошлых лет.