

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА  
Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму:

**Синтез и исследование шпинелей  
состава  $Mg_xNi_{(1-x)}Al_2O_4$**

Работу выполнили студенты 1 курса:

Ординарцев А.А.,

Немыгина Е.М.,

Кадакина А.В.

Научные руководители:

Володина М.О.,

Зыкин М.А.,

Ларионов Д.С.,

Григорьева А.В.

Москва, 2018

# Содержание

1. Введение .....	3
2. Литературный обзор .....	4
3. Экспериментальная часть .....	7
3.1 Синтез $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	7
3.2 Синтез шпинелей методом механической гомогенизации .....	8
3.3 Синтез методом химической гомогенизации .....	9
4. Исследование полученных образцов, анализ данных РФА .....	11
4.1 Зависимость окраски полученных соединений от их состава .....	11
4.2 Результаты рентгенофазового анализа .....	12
4.2.1 Механическая гомогенизация .....	12
4.2.2 Химическая гомогенизация .....	15
4.3 Расчет параметров кристаллической решетки. Закон Вегарда .....	18
5. Обсуждение результатов .....	20
6. Благодарности .....	21
7. Список литературы .....	22

# 1. Введение

В рамках десятидневного практикума нам было предложено экспериментально получить материалы на основе смешанных оксидов. Темой для работы были выбраны синтезы благородной шпинели  $MgAl_2O_4$  с частичным замещением атомов Mg на Ni.

Шпинели — большой класс соединений, являющихся по составу сложными оксидами с общей формулой  $AB_2O_4$  и имеющих тип кристаллической решётки, схожий со структурным типом минерала «шпинель».

Основная особенность десятидневного практикума, который ежегодно проходят первокурсники Факультета наук о материалах, состоит в том, что в течение этого времени студенты овладевают простейшими приемами работы в лаборатории, знакомятся с химической посудой и современным оборудованием для проведения синтеза. Кроме того, студенты получают представление об основных методах идентификации и анализа неорганических веществ (рентгенофазовый анализ). Таким образом, студенты совершают научное исследование, в ходе которого получают уникальные образцы материалов и изучают их характеристики.

Итак, нашими целями и задачами в течение 10 недель практикума, были:

- **Цели:**

1. Изучение основ работы в лаборатории и использования лабораторного оборудования;
2. Получение основных навыков неорганического синтеза и исследование полученных веществ методом рентгенофазового анализа;

- **Задачи:**

1. Синтезировать шпинели состава  $Mg_xNi_{(1-x)}Al_2O_4$
2. Определить зависимость изменения окраски полученных образцов от концентрации иона-заместителя (хромофора) в исходной матрице;
3. Определить фазовый состав полученных образцов методом рентгенофазового анализа
4. Исследовать зависимости параметров кристаллической решетки от концентрации хромофора
5. Представить результаты в форме отчета.

## 2. Литературный обзор

### Кристаллическая структура шпинели

Кристаллические структуры шпинели родственны минералу шпинель (рис. 1) ( $MgAl_2O_4$ ), который имеет гранцентрированную кубическую решетку. В узлах кристаллической решетки расположены анионы, образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. Структура шпинели включает в себя различные катионные подрешетки: тетраэдрическую (А-подрешетка), и октаэдрическую, (В-подрешетка). Координационное число аниона в решетке шпинели равно 12, КЧ катиона в тетраэдрическом положении 4, в октаэдрическом положении 6. Элементарная ячейка структуры шпинели состоит из 32 анионов кислорода, образующих плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами, из которых катионами занято 8, и 32 октаэдрическими (катионами занято 16). Катионы  $V^{3+}$  и  $A^{2+}$  в октаэдрических пустотах могут распределяться как упорядоченно, так и статистически.

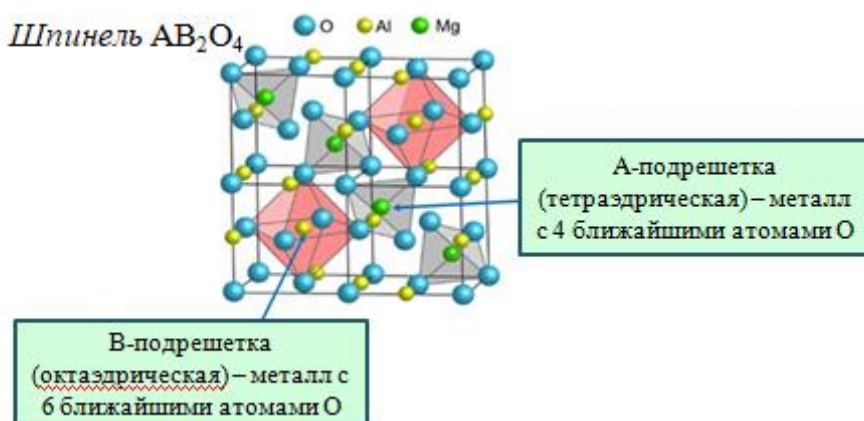


Рис. 1. Кристаллическая структура шпинели  $MgAl_2O_4$ . В центрах тетраэдров находятся атомы Mg, а в центрах октаэдров - атомы Al.

Смешанные оксиды со структурой шпинели характеризуются общей формулой  $AB_2O_4$ , где А — двухвалентный металл ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ), а В — трехвалентный ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ). Большинство оксидных материалов представляют собой так называемую бесцветную матрицу, которая заполняется окрашенными ионами, как правило переходных металлов, называемыми хромофорами. Именно они придают многим материалам различные цвета. Например, ионы  $Ni^{2+}$ , встраиваясь в кристаллическую решетку шпинели, окрашивают ее в оттенки зеленого. В зависимости от концентрации заместителя окраска также может меняться, быть более или менее насыщенной.

Таким образом, шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с развитым изоморфизмом катионов А и В. *Изоморфизм* — свойство атомов, ионов или молекул замещать друг друга в структуре кристалла, не нарушая ее. Изоморфизм возможен при одинаковых координационных числах (КЧ) атомов, а в ковалентных соединениях при сходной конфигурации связей.

*Твердый раствор* представляет собой такую же однородную структуру, что и жидкий раствор. Его главной особенностью является упорядоченное расположение атомов, как и в любом кристаллическом веществе. Часть позиций в кристаллической структуре твердого раствора заполняется атомами (ионами) двух или более сортов.

### **Свойства шпинелей**

Многие характеристики шпинели, например плотность, твёрдость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и значительно колеблются в пределах каждой группы. Для всех минералов, имеющих схожую описанной выше структуру, характерны высокая твердость (5-8 по минералогической шкале), химическая и термическая устойчивость, а также высокотемпературные условия образования и плавления (2130 °С для  $MgAl_2O_4$ ). Большинство шпинелей нерастворимы в воде, кислотах и щелочах, имеют устойчивость к выветриванию, сохраняются в россыпях.

### **Получение шпинелей**

Синтез оксидных материалов достаточно сложный процесс, который состоит в спекании оксидов АО и  $B_2O_3$ . Основной причиной этого является низкая реакционная способность исходных веществ. Например, реакция образования благородной шпинели ( $MgAl_2O_4$ ) из оксидов алюминия и магния, с точки зрения термодинамики, должна самопроизвольно проходить при комнатной температуре, однако протекание реакции с заметной скоростью становится возможным лишь при достижении температур выше 900°С. На практике получение шпинелей проводится при температурах около 1200-1300°С. Такие условия синтеза, безусловно, усложняют процесс: появляется необходимость в использовании специальных печей для обжига, жаропрочных материалов

### **Рентгенофазовый анализ**

После того, как все этапы синтеза завершены, полученные материалы необходимо проанализировать: определить фазовый состав образцов, наличие примесей и их примерное содержание. Для исследования свойств вещества чаще всего используют метод рентгенофазового анализа.

Главное отличие кристаллического вещества от аморфного заключается в том, атомы (молекулы) расположены строго упорядоченным образом по всему объему кристалла. Этот порядок имеет определенную периодичность. В структуре любого кристалла можно выбрать три вектора (не обязательно перпендикулярных), на которых строится параллелепипед, называемый элементарной ячейкой кристалла, его параллельным переносом вдоль образующих векторов можно получить весь кристалл, который возможно рассматривать как дифракционную решетку.

Основной задачей РФА является идентификация фаз в смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым 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  $\lambda$  - длина волны облучения,  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  - угол рассеяния,  $n$  – порядок дифракционного максимума.

Вероятные значения величин  $d$  определяются только параметрами элементарной ячейки вещества. Интенсивность отражений определяется расположением атомов в ячейке, т.е. кристаллической структурой. Так, для кристалла кубической сингонии, межплоскостное расстояние связано с параметром решетки,  $a$  по формуле:  $d^{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ , где величины  $h$ ,  $k$  и  $l$  носят название индексов дифракции (индексов Миллера).

Фазовый состав образца можно считать установленным, если все отражения на рентгенограмме удалось приписать веществам – компонентам образца.

### 3. Экспериментальная часть

Для синтеза шпинелей использовались методы твёрдофазного спекания механически гомогенизированных порошков прекурсоров (п.3.2) и химически гомогенизированной смеси исходных веществ (п.3.3).

В качестве прекурсоров для синтеза шпинелей нами были выбраны магний-аммонийный шенит  $((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , никель-аммонийный шенит  $((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  и алюмоаммонийные квасцы  $(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ .

#### 3.1 Синтез $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Методика синтеза:

- Расчеты необходимого количества исходных реагентов с учётом потерь при перекристаллизации (расчеты приведены для получения шенита массой 10 г)
- Растворение рассчитанного количества  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в дистиллированной воде
- Нагревание полученных растворов до полного растворения веществ
- Смешивание растворов солей
- Охлаждение до комнатной температуры
- Очищение полученного раствора методом горячего фильтрования
- Выделение никелевого шенита фильтрованием под пониженным давлением
- Высушивание полученного продукта в сушильном шкафу

Ниже приведены расчёты для получения 10 г никелевого шенита:

Растворимость (S) [1]:

$$S_{20^\circ\text{C}}((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 6,5 \text{ г (на 100 мл H}_2\text{O)}$$

$$S_{70^\circ\text{C}}((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 20,0 \text{ г (на 100 мл H}_2\text{O)}$$

Обозначим теоретическую массу шенита  $m((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{\text{теор}} = x$ , массу воды для растворения смеси исходных реагентов  $m(\text{H}_2\text{O}) = y$ . Исходя из необходимости получения 10 г итогового продукта и справочных данных по растворимости составим систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{6,5}{100+6,5} = \frac{x-10}{x+y-10} \\ \frac{20}{100+20} = \frac{x}{x+y} \end{cases}$$

Получаем решения:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{\text{теор}} = 14,82 \text{ г}$$

$$m_1(\text{H}_2\text{O}) = y = 74,07 \text{ г}$$

Запишем уравнение реакции получения никелевого шенита.



$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 270 \text{ г/моль}$

$M(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 291 \text{ г/моль}$

$M((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 395 \text{ г/моль}$

$v((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,0393 \text{ моль.}$

Из уравнения получили:

$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 10,611 \text{ г}$

$m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 11,4363 \text{ г}$

$m_{\text{необходимо}}(\text{H}_2\text{O}) = m_1(\text{H}_2\text{O}) - m_{\text{по уравнению}}(\text{H}_2\text{O}) = 65,58 \text{ (с учетом кристаллизационной воды)}$

### **3.2 Синтез шпинелей методом механической гомогенизации**

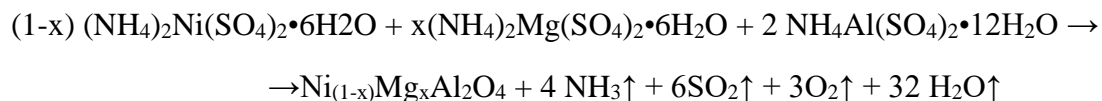
Для получения шпинелей состава  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$  путем механической гомогенизации прекурсоров с последующим обжигом нами были взяты готовые реактивы  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  после перекристаллизации и никелевые шениты полученные по методике, описанной в пункте 3.1.

Методика синтеза:

- Выполнение необходимых расчётов
- Подготовка навесок исходных реагентов
- Перетирание смеси прекурсоров до однородной смеси в ступке
- Прокалили гомогенизированной смеси в алундовом тигле на газовой горелке под тягой
- Перетирание полученной смеси в ступке
- Обжиг смеси порошков в алундовом тигле на воздуходувной горелке
- Повторно перетирание смеси порошков в ступке
- Спекание гомогенизированной смеси порошков при разных температурах

Расчёт количества реагентов производился исходя из необходимости получения образца шпинели массой 0,5 г.

Уравнение реакции, протекающей при прокаливании смеси исходных веществ.





X	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •12H <sub>2</sub> O
0,3	0,831 г	0,325 г	2,723 г
0,5	0,619 г	0,565 г	2,840 г
0,7	0,388 г	0,827 г	2,969 г
1	-	1,287 г	3,234 г

Данным методом было получены образцы состава:

- MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- Mg<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,7</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- Mg<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- Mg<sub>0,7</sub>Ni<sub>0,3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

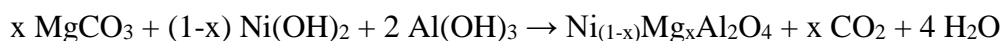
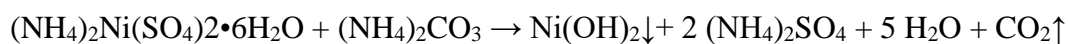
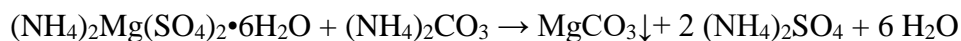
### 3.3 Синтез методом химической гомогенизации

Методика синтеза

- Выполнение необходимых расчётов
- Подготовка и растворение навесок исходных реагентов
- Добавление карбоната аммония до прекращения выпадения осадка
- Фильтрация гомогенизированной смеси осадков и высушивание в сушильном шкафу
- Обжиг высушенной смеси в алундовом тигле на воздуходувной горелке
- Перетирание полученной смеси в ступке
- Спекание в печи полученной смеси порошков при двух разных температурах.

Расчёт количества реагентов производился исходя из необходимости получения образца шпинели массой 0,5 г.

Уравнения реакций осаждения катионов Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> карбонатом аммония:



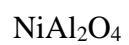
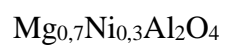
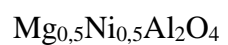
$$M ((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 360 \text{ г/моль}$$

$$M ((NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 395 \text{ г/моль}$$

$$M (NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 453 \text{ г/моль}$$

x	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
0,5	0,837 г	0,394 г	1,505 г	1,276 г
0,7	0,571 г	0,627 г	1,438 г	1,219 г
0	-	1,129 г	2,589 г	1,097 г

Данным методом было получены образцы состава:



## 4. Исследование полученных образцов, анализ данных РФА

### 4.1 Зависимость окраски полученных соединений от их состава

Первым этапом изучения синтезированных шпинелей являлось выявление зависимости окраски полученных образцов от их предполагаемого состава. На рис.2 представлены шпинели состава  $Ni_{1-x}Mg_xAl_2O_4$ , в которых переменная «х» принимает значения  $x=0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$ .

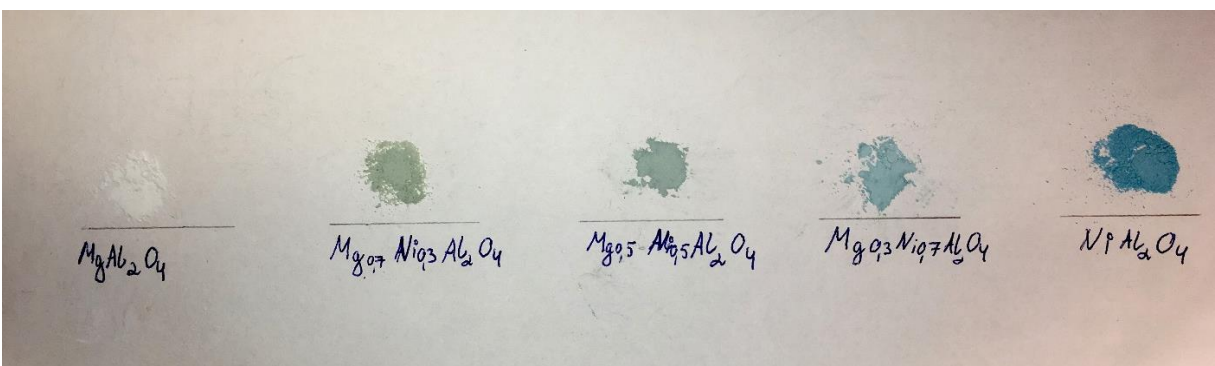


Рис.2 Зависимость окраски синтезированных образцов от их предполагаемого состава.

Также нами были получены несколько образцов состава  $Mg_xNi_{1-x}O$  с предполагаемым формулой  $Ni_{0,3}Mg_{0,7}O$ . Пример полученного образца представлен на рис.3.

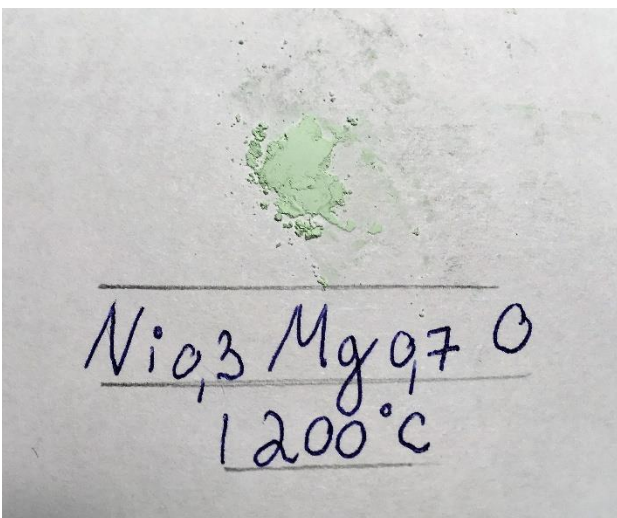


Рис.3 Образец состава  $Ni_{0,3}Mg_{0,7}O$

Проанализировав окраску синтезированных шпинелей и веществ состава  $Ni_xMg_{1-x}O$ , нами были сделаны следующие выводы:

- 1) «Чистая шпинель» состава  $MgAl_2O_4$  имеет белую окраску.
- 2) При увеличении концентрации хромофора (количества Ni) в исходной матрице наблюдается следующий переход окраски образца: белый → серо-зеленый → морской → голубой.
- 3) Образцы состава  $Ni_{0,3}Mg_{0,7}O$  имеют светло-зеленую окраску, чем

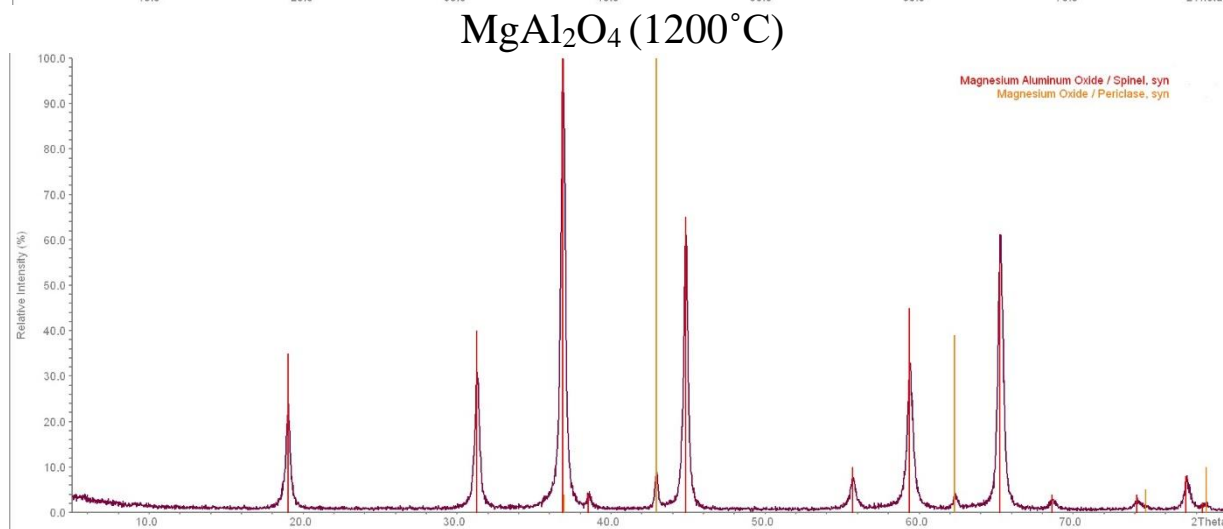
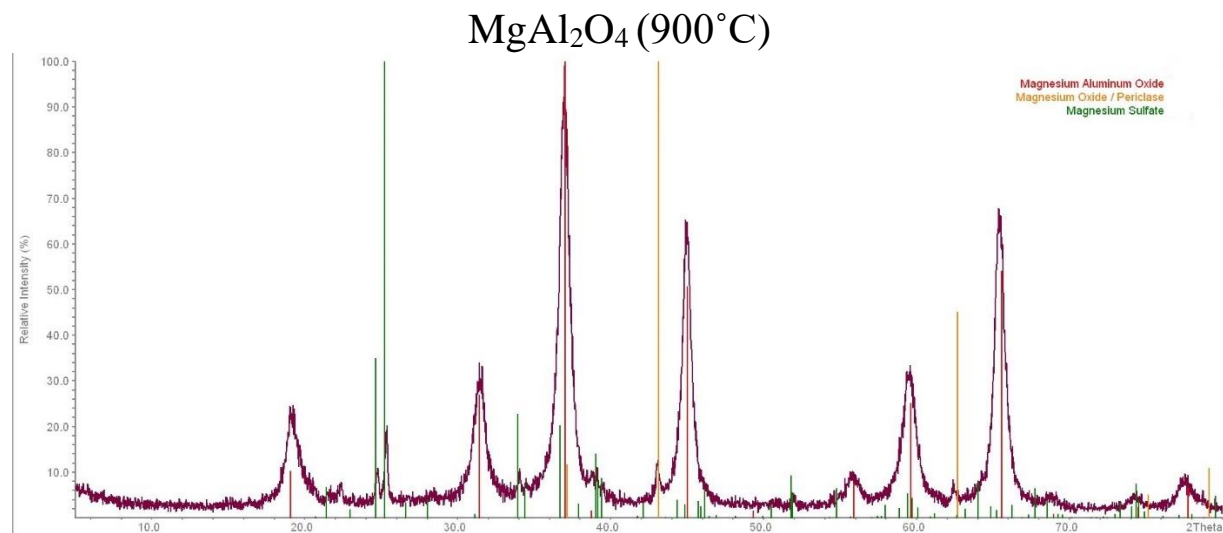
резко отличаются по цвету от основного объекта исследования.

## 4.2 Результаты рентгенофазового анализа

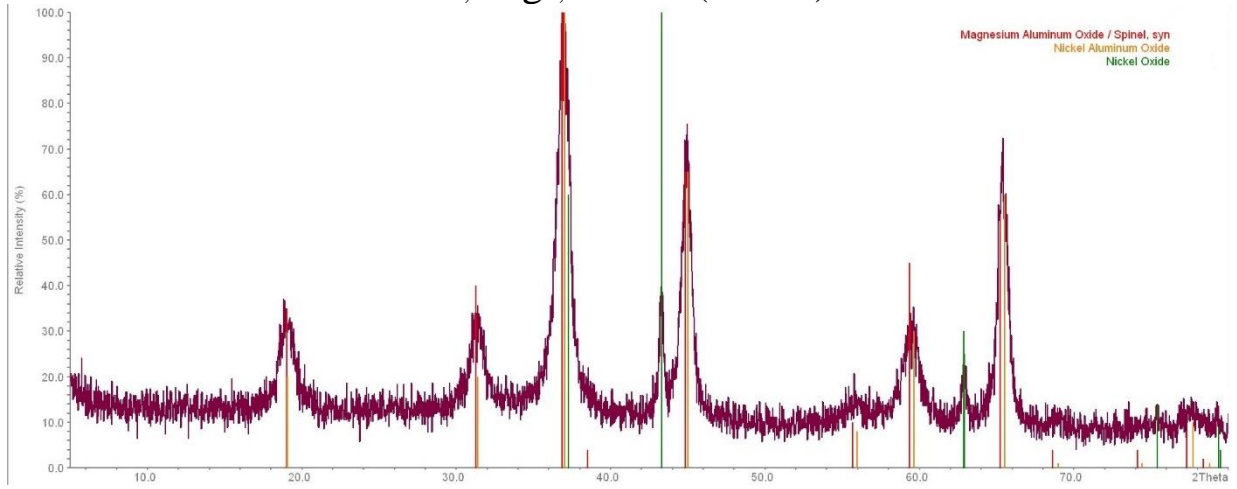
### 4.2.1 Механическая гомогенизация.

Анализ результатов РФА проводился в программе STOE WinXPow.

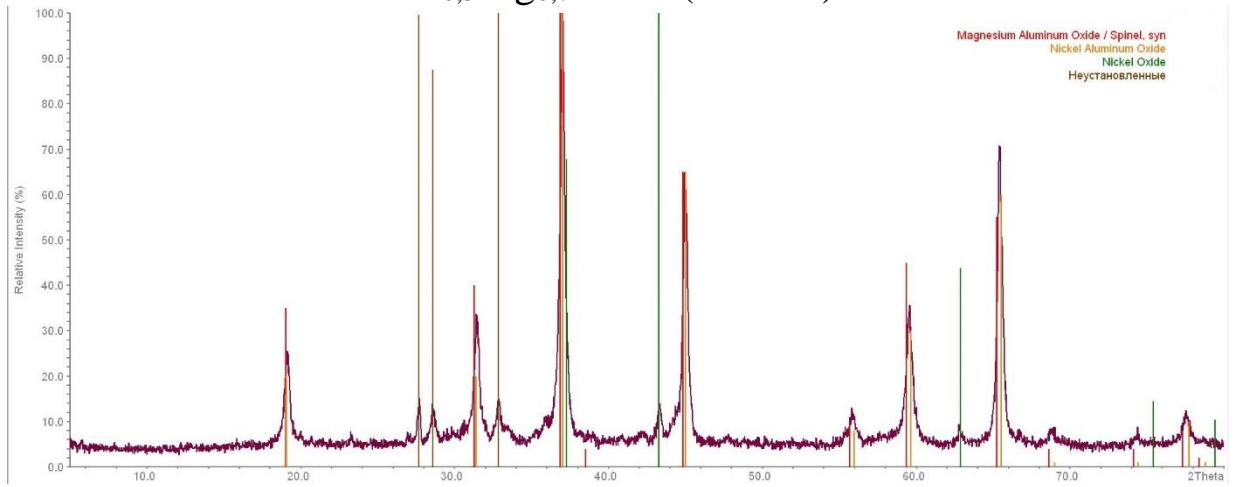
Ниже приведены рентгенограммы образцов составов  $MgAl_2O_4$ ;  $Ni_{0,7}Mg_{0,3}Al_2O_4$ ;  $Ni_{0,5}Mg_{0,5}Al_2O_4$ ;  $Ni_{0,3}Mg_{0,7}Al_2O_4$ ;  $Ni_{0,3}Mg_{0,7}O$ , полученных путем обжига при двух различных температурах (900 °C, 1200 °C) механически гомогенизированных прекурсоров.



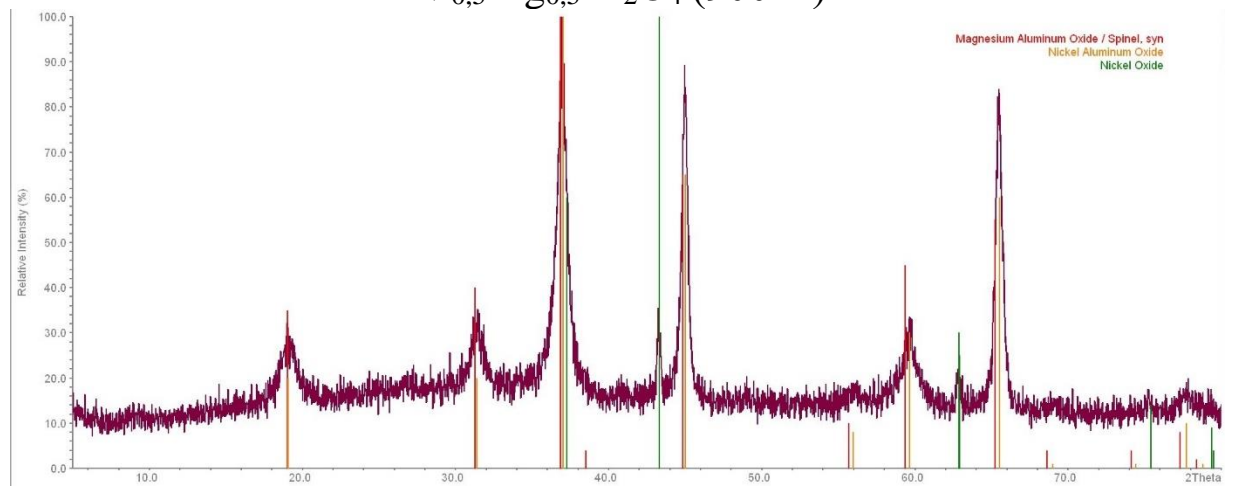
$\text{Ni}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$  (900°C)



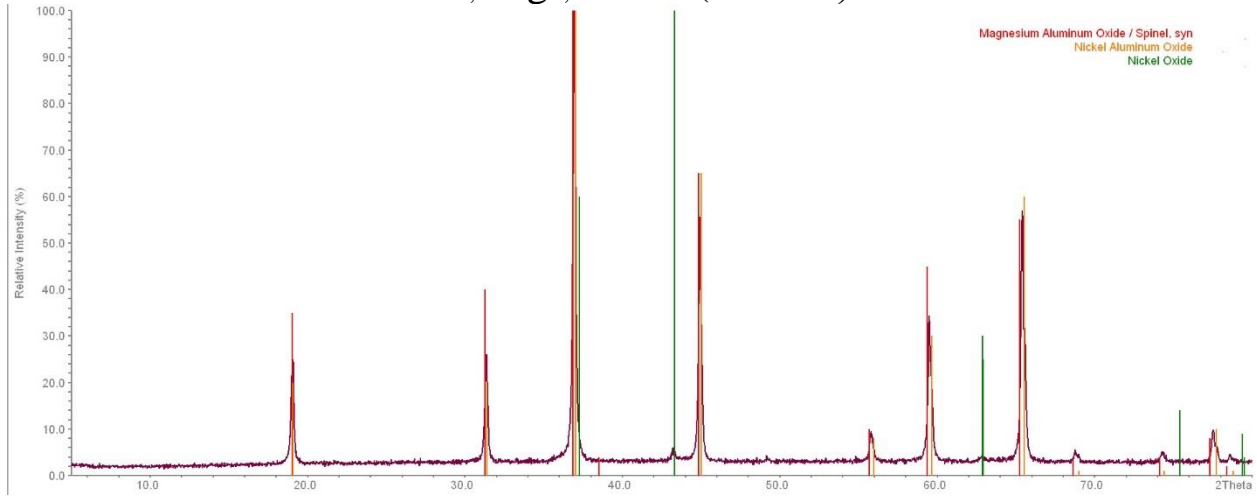
$\text{Ni}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$  (1200°C)



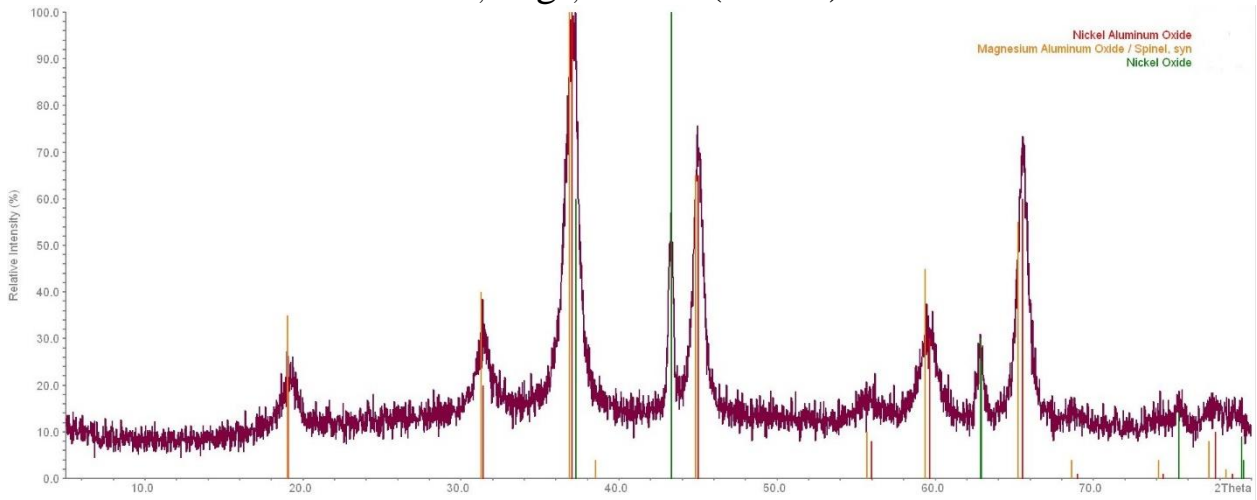
$\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$  (900°C)



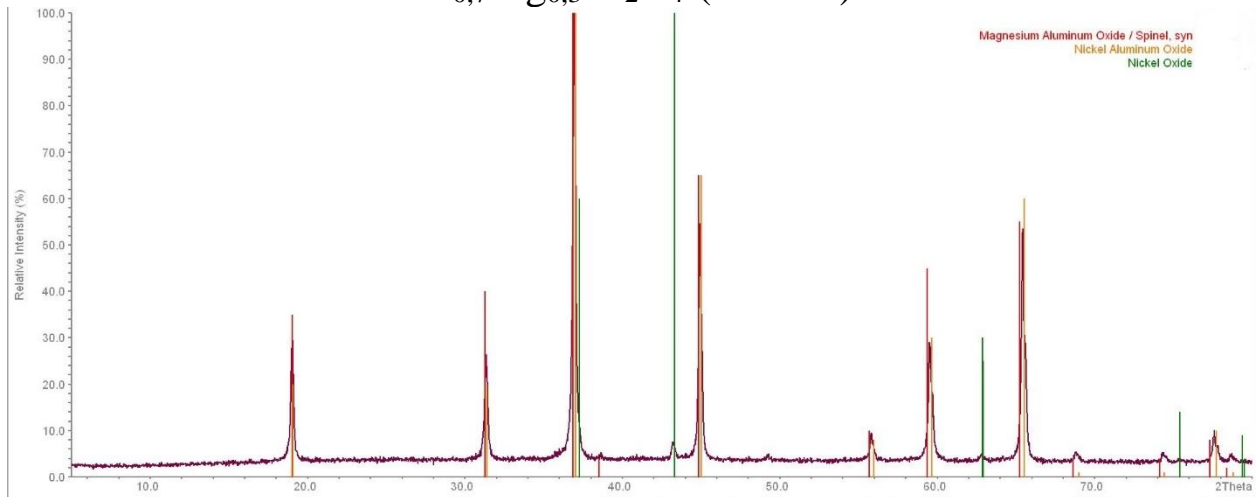
$\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$  (1200°C)

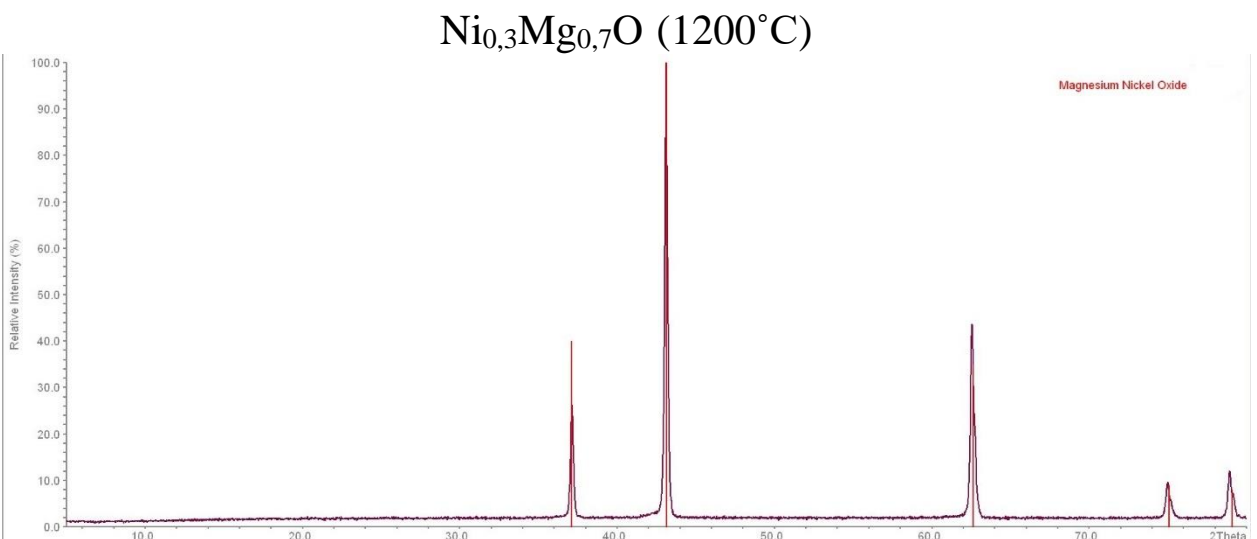
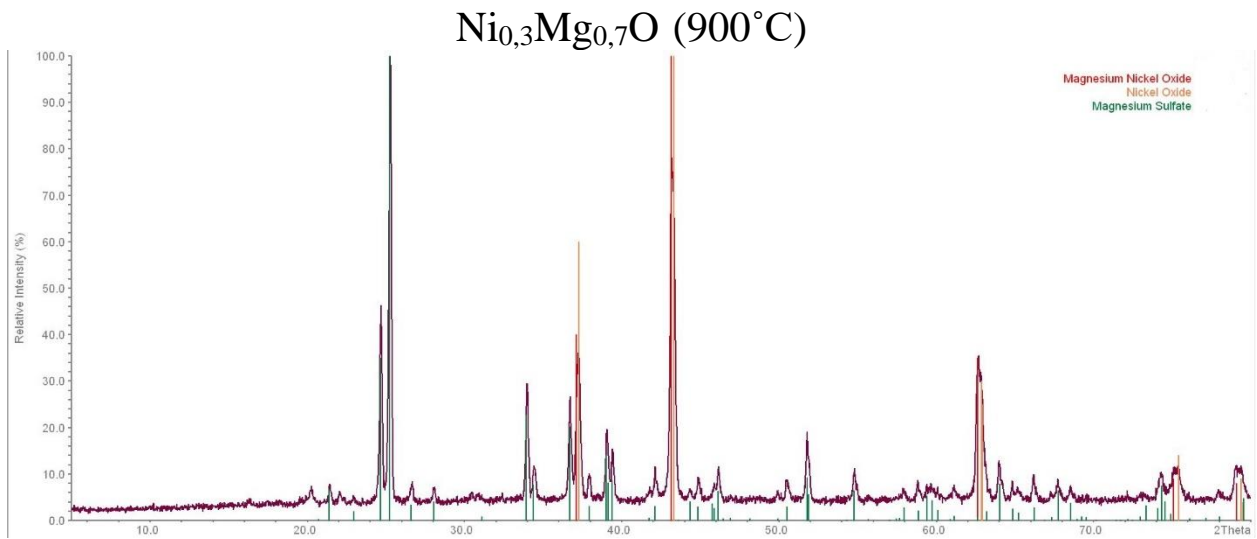


$\text{Ni}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$  (900°C)



$\text{Ni}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$  (1200°C)

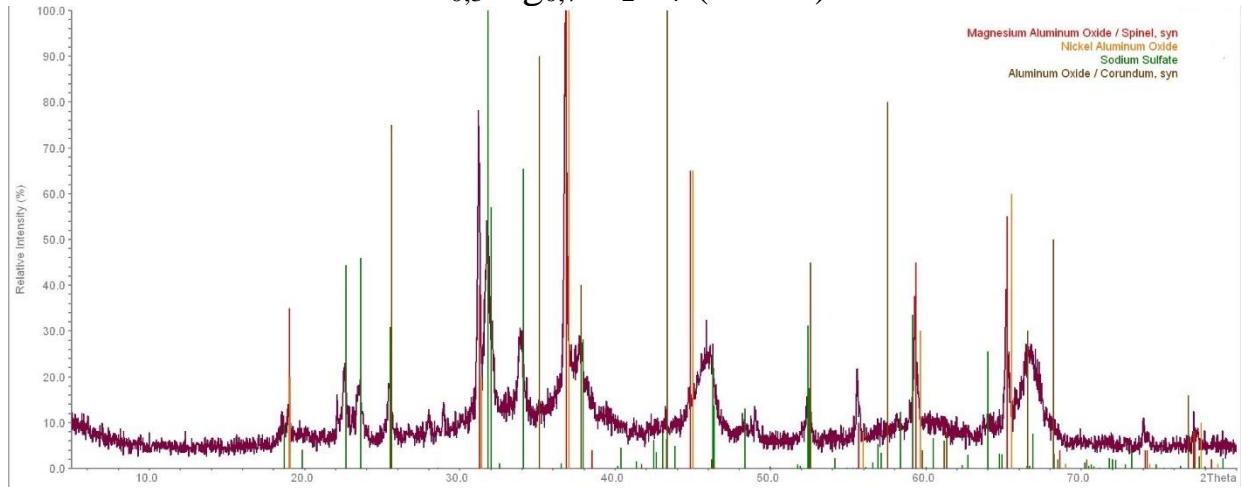




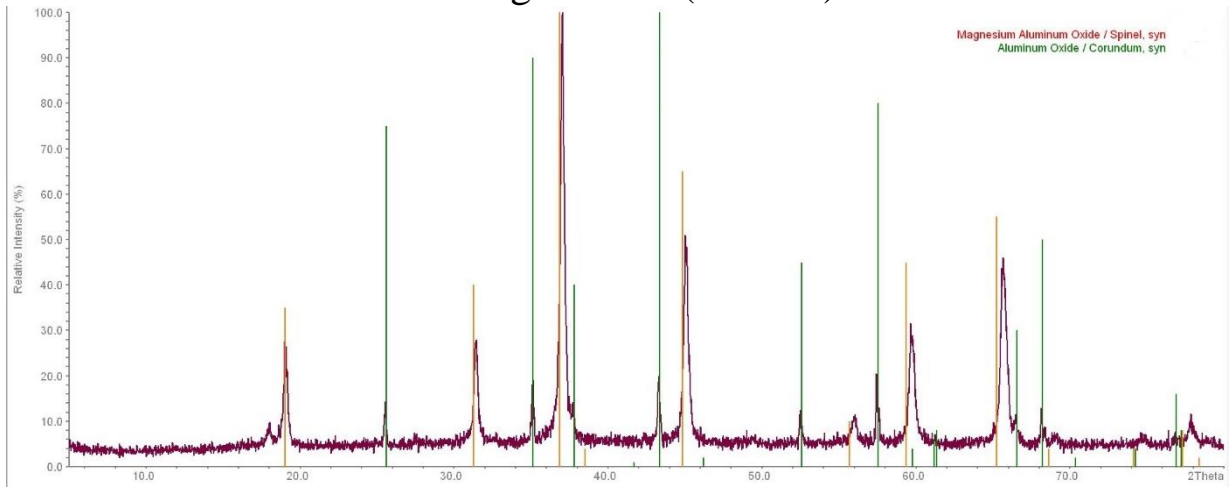
#### 4.2.2 Химическая гомогенизация

Ниже представлены рентгенограммы образцов шпинели составов  $\text{Ni}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , полученных путем обжига при двух различных температурах (900°C, 1200 °C) химически гомогенизированных прекурсоров.

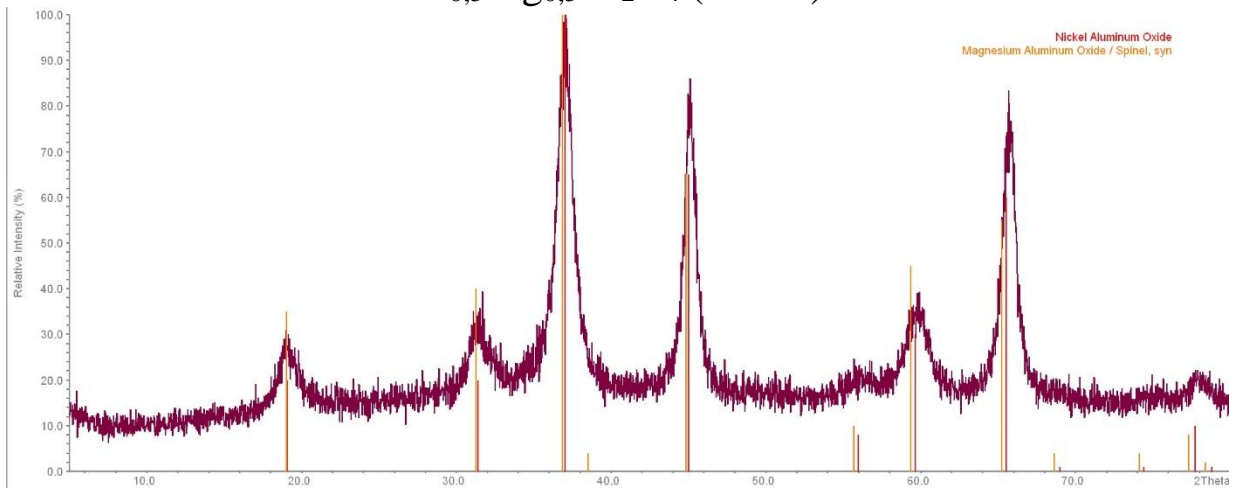
$\text{Ni}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$  (900°C)



$\text{Ni}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$  (1200°C)

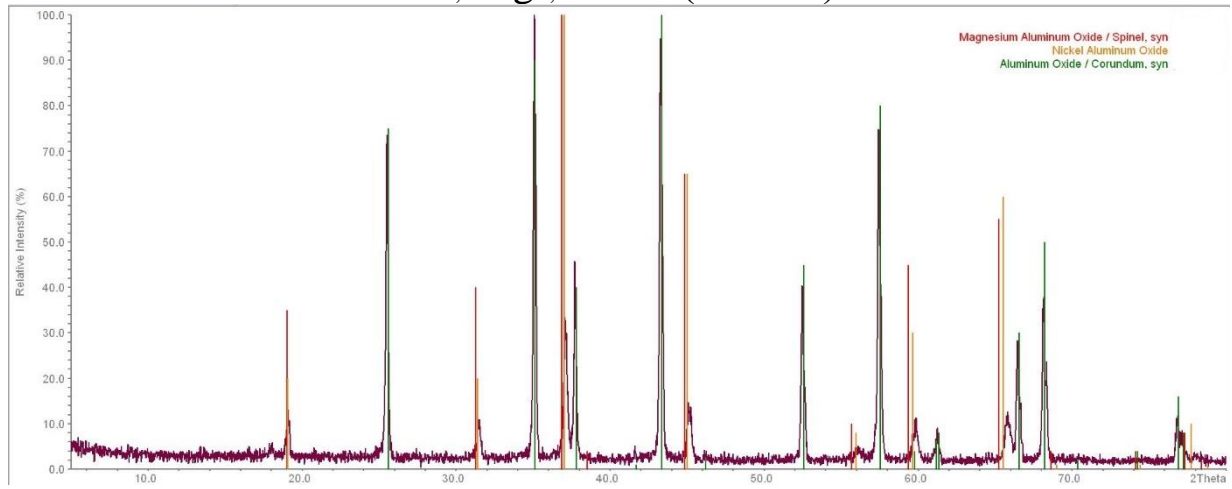


$\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$  (900°C)

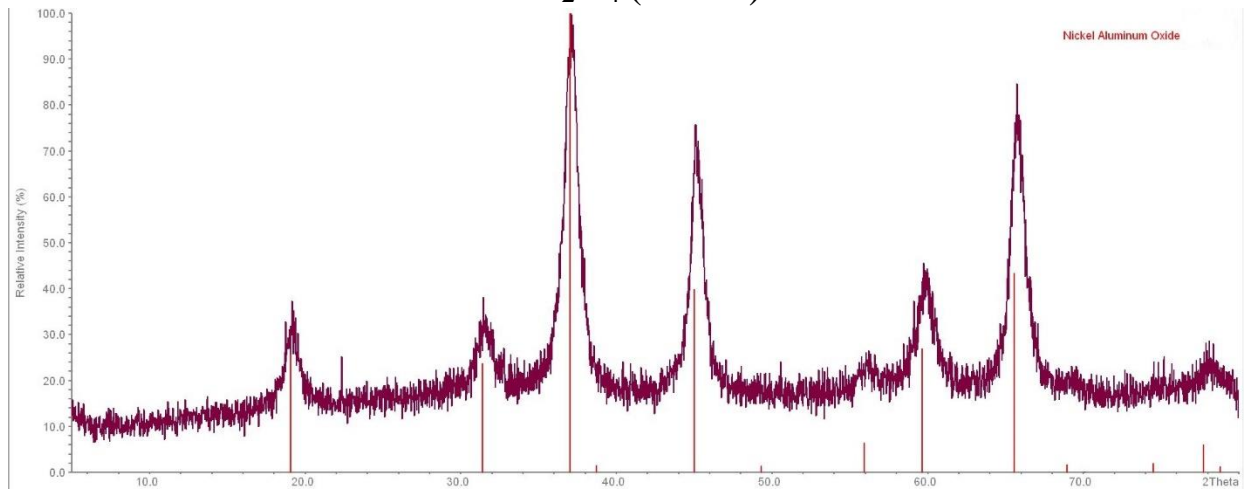




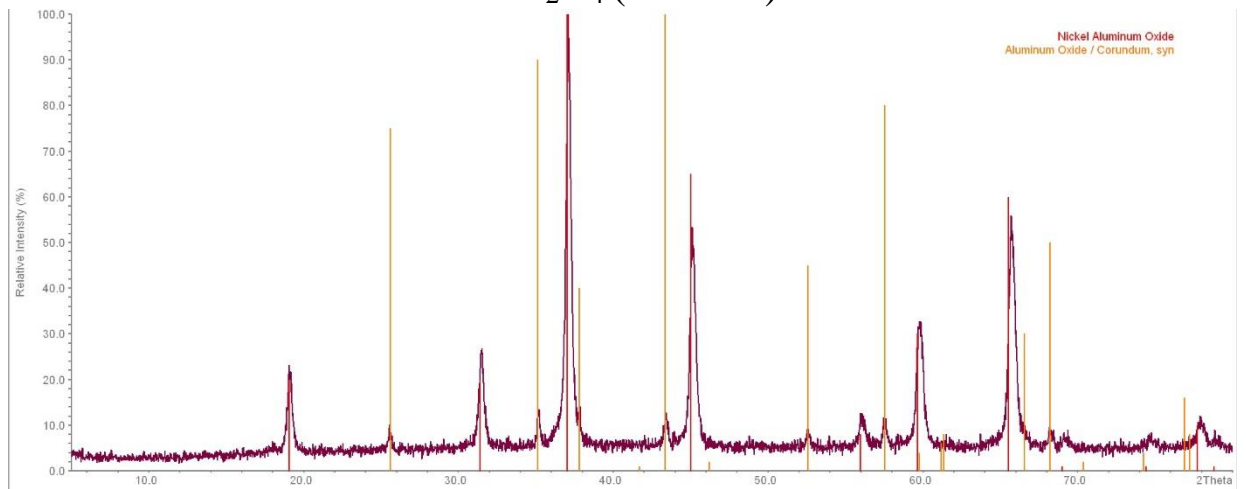
# $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ (1200°C)



# $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ (900°C)



# $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ (1200°C)



### 4.3 Расчет параметров кристаллической решетки. Закон Вегарда

Расчет параметров кристаллической решетки производился в программе STOE WinXPow. В результате были получены следующие данные:

Шпинель	Температура (°C)	Параметр решетки (Å)
Ni <sub>0,7</sub> Mg <sub>0,3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	900 (механическая)	8,056
Ni <sub>0,5</sub> Mg <sub>0,5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	900 (механическая)	8,062
Ni <sub>0,3</sub> Mg <sub>0,7</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	900 (механическая)	8,07
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	900 (механическая)	8.083
Ni <sub>0,7</sub> Mg <sub>0,3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1200 (механическая)	8,061
Ni <sub>0,5</sub> Mg <sub>0,5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1200 (механическая)	8,066
Ni <sub>0,3</sub> Mg <sub>0,7</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1200 (механическая)	8,074
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1200 (механическая)	8,081
Ni <sub>0,3</sub> Mg <sub>0,7</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	900 (химическая)	8,074
Ni <sub>0,5</sub> Mg <sub>0,5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	900 (химическая)	8,063
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	900 (химическая)	8,043
Ni <sub>0,3</sub> Mg <sub>0,7</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1200 (химическая)	8,084
Ni <sub>0,5</sub> Mg <sub>0,5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1200 (химическая)	8,069
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1200 (химическая)	8,059

При увеличении концентрации допирующего Ni должен соблюдаться закон Вегарда – аппроксимированное эмпирическое правило, которое утверждает, что существует линейная зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации отдельных компонентов системы.

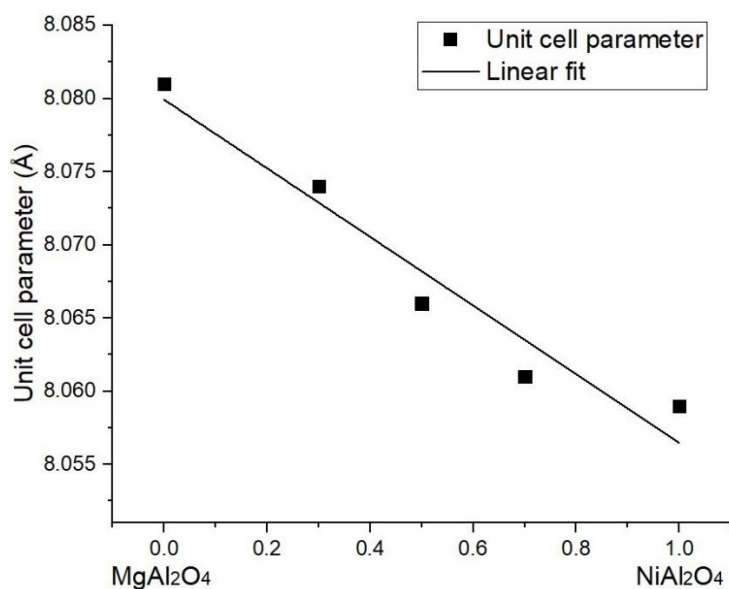


Рис.4 Линейное приближение зависимости параметров решетки от количества допирующего Ni.

Для проверки соблюдения правила Вегарда нами была выбрана серия образцов, полученных путем обжига при 1200 °C механически гомогенизированных прекурсоров и образца состава NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> полученного методом химической гомогенизации с последующим обжигом при 1200 °C. Выбор данной серии связан с достаточно высокой кристаллическостью

образцов и, как следствие, результат расчета параметра элементарной ячейки будет нести более точное значение. На рис.4 отображена зависимость параметра элементарной решетки от концентрации Ni в структуре шпинели. Проанализировав полученные результаты, мы можем сделать вывод, что полученные нами составы удовлетворяют условию закона Вегарда. Также из литературных данных известно, что параметры элементарной ячейки для  $MgAl_2O_4$  и  $NiAl_2O_4$  составляют 8,086 (база данных PDF-2) и 8,057 [6], следовательно, предполагаемые соотношения компонентов в образцах при некотором приближении можно считать верными.

## 5. Обсуждение результатов

Проанализировав полученные рентгенограммы, мы можем сделать следующие выводы:

1. Образцы, полученные путем обжига при  $900^{\circ}\text{C}$ , имеют большое количество шумов на рентгенограмме, что связано с высокой долей аморфности. Шпинели, синтезированные путем обжига при  $1200^{\circ}\text{C}$ , имеют явно выраженные интенсивные пики на дифрактограмме, что соответствует высокой кристалличности. Из этих соображений можно сделать вывод, что обжига при  $900^{\circ}\text{C}$  недостаточно для получения хорошо закристаллизованной структуры шпинели. Аналогичная ситуация наблюдается для образцов состава  $\text{Ni}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{O}$ .

2. Образцы полученные при  $900^{\circ}\text{C}$  в среднем имеют большее количество примесных фаз, таких как:  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MgSO}_4$ . При увеличении температуры спекания до  $1200^{\circ}\text{C}$  количество примесей уменьшается, что приводит к увеличению выхода продукта.

3. Увеличение количества  $\text{Ni}$  в структуре шпинели может быть идентифицировано как визуально по рентгенограмме, в следствие сдвига характеристических пиков шпинели в сторону больших углов  $2\theta$  из-за различия ионных радиусов ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с координационными числами 4 (0,69 и 0,71 [2]соответственно), так и по параметрам кристаллической решетки (п. 3.3).

4. Плохое качество образцов, полученных методом химической гомогенизации прекурсоров с последующим спеканием при  $1200^{\circ}\text{C}$ , связано с недостаточной степенью просушки полученных осадков, что в последствии привело к растрескиванию алундовых тиглей.

5. Образцы, полученные методом соосаждения катионов с последующим отжигом, имеют более высокое качество, чем образцы, полученные путем механической гомогенизации.

6. Некоторые образцы содержали примесные фазы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и примеси, в состав которых входят соединения с элементами нехарактерными для использованных нами методик. Данное отклонение может быть объяснено недостаточной чистотой используемых для обжига тиглей.

## 6. Благодарности

Искренне выражаем благодарность:

- Володиной Марии Олеговне, Зыкину Михаилу Александровичу, Ларионову Дмитрию Сергеевичу, Григорьевой Анастасии Вадимовне и Беличу Николаю Андреевичу
- Береговой Галине Давыдовне
- Брылеву Олегу Александровичу и Кнотько Александру Валерьевичу
- а также сотрудникам практикума

за неоценимую помощь при работе в лаборатории, подготовке отчета и обработке данных рентгенофазового анализа.

## 7. Список литературы

1. Справочник Химика 3 том, 1965
2. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д.),  
2004
3. Химия твёрдого тел, А. Вест, издательство «Мир», 1988
4. Методическая разработка к практикуму под редакцией Проф. А.В.  
Шевелькова
5. Отчеты по десятинедельному практикуму предыдущих лет
6. Perlov, Brandon Alexander, "Disorder in Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel and its Impact on the Response to Swift Heavy Ion Irradiation. " Master's Thesis, University of Tennessee, 2015.
7. Hosterman, Brian D., "Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides" (2011). UNLV Theses, Dissertations, Professional, Papers, and Capstones. 1087.