

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму

**Синтез и исследование замещенных шпинелей $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$,
 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и системы сложных оксидов $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$**

Выполнили: студенты I курса

Мурашко А.

Кузнецов К.

Татаренко А.

Руководители:

Ларионов Д.С.

Глазкова Я.С.

Москва

2019

Содержание

Введение	3
Литературный обзор	5
Экспериментальная часть	9
Синтез системы оксидов $Zn_{1-x}Ni_xO$ методом оксалатного соосаждения	9
Синтез шпинели $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$	11
Синтез шпинели $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$	12
Анализ результатов	14
Система оксидов	14
Шпинели	18
○ Никелевая шпинель	18
○ Кобальтовая шпинель	25
Выводы	31
Благодарности	32
Список используемой литературы	33

Введение

В данной работе мы проводили синтезы различных материалов на основе оксидов. Эти соединения находят самое широкое применение в технической промышленности, начиная от производимых в огромных количествах керамических силикатных материалов, используемых в строительстве и в быту, и заканчивая материалами для современной электроники. Смешанные оксиды со структурой шпинели находят применение в искусстве - окрашенные прозрачные разновидности шпинели используются как драгоценные камни, а пигменты на основе оксидов - в качестве компонентов многих красок. В ряде случаев красители на их основе практически незаменимы, например, при изготовлении керамических изделий. Поэтому задача получения оксидных материалов с заданными свойствами является одной из наиболее важных в современной науке о материалах.

В качестве объектов для синтеза мы использовали систему сложных оксидов $Zn_{1-x}Ni_xO$ и две равнозамещённых шпинели состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$. Тинарова синь (кобальтовая синь) - $CoAl_2O_4$ - используется как пигмент в акварельных и масляных красках, в термостойких эмалях. Ганит - $ZnAl_2O_4$ - также используется для изготовления белых красок. Оксид никеля - зелёный пигмент стекла, глазурей и керамики. Система сложных оксидов $ZnO-NiO$ находит своё применение в качестве фотокатализаторов, благодаря своей термической стабильности в водной среде. Ещё двойные оксиды используются в терморезисторах и термометрах сопротивления.

Цели:

- 1) Познакомиться с основами техники работы в лаборатории, с современным оборудованием для проведения ключевых этапов синтеза и анализа веществ.
- 2) Получить представление об основных методиках идентификации и исследования неорганических веществ (метод РФА и т.п.).

Задачи:

- 1) Синтезировать замещенные шпинели $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ и систему сложных оксидов $Zn_{1-x}Ni_xO$.
- 2) Установить зависимость интенсивности окраски соединения от концентрации допирующего элемента.
- 3) Проанализировать полученные образцы, определить фазовый состав.
- 4) Проверить выполнение закона Вегарда для полученных смешанных оксидов.

Литературный обзор

Твёрдые растворы

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ - гомогенные кристаллические фазы переменного состава. Представляют собой такую же однородную среду, как и жидкий раствор; образуются в двойных или многокомпонентных системах. Главной особенностью таких растворов является упорядоченное расположение атомов, как в любом кристаллическом твёрдом теле. Часть позиций в кристаллической структуре статистически заполняется атомами(ионами) двух (или более) сортов.

Твёрдые растворы разделяют на два типа:

- 1) твердые растворы замещения, в которых атомы растворенного компонента замещают часть атомов растворителя в его кристаллической решетке;
- 2) твердые растворы внедрения, которые образуются в результате перемещения растворённых частиц в вакантные позиции исходной структуры.

Также возможно совместное действие замещения и внедрения - смешанный тип твёрдых растворов. Для отображения информации о составе системы твёрдых растворов используют фазовые диаграммы.

Кристаллические решётки ZnO и NiO

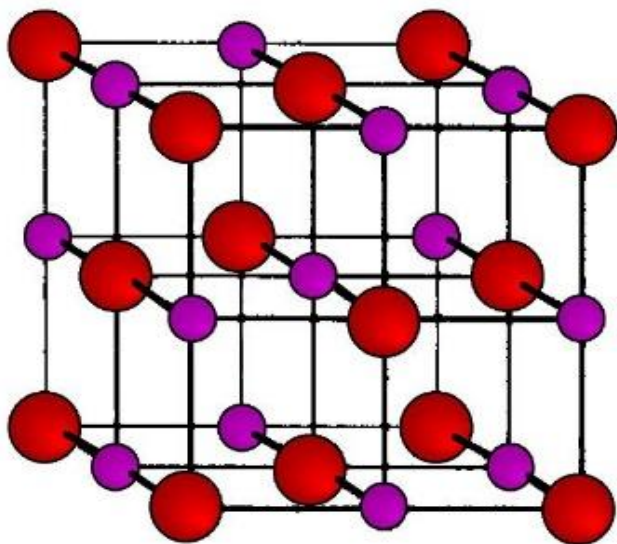


Рис. 1. кристаллическая решетка NiO

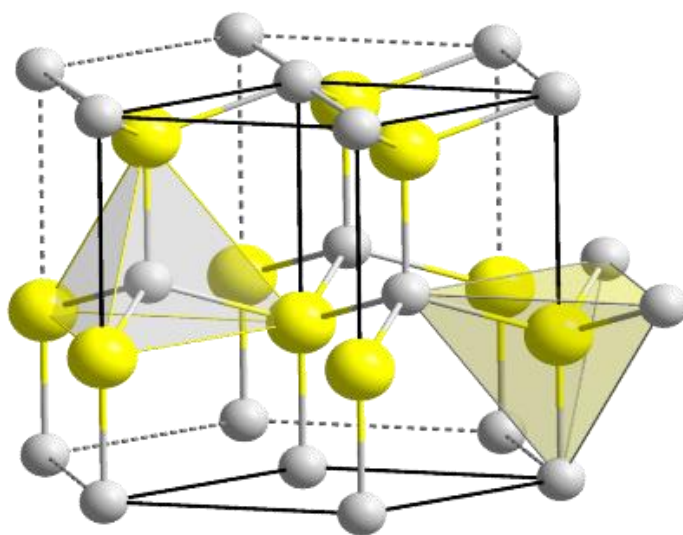


Рис. 2. кристаллическая решетка ZnO

Различные кристаллические структуры (кубическая у NiO и гексагональная у ZnO) оксидов могут говорить о плохой растворимости оксидов друг в друге. Однако ионы данных металлов имеют близкие атомные радиусы, $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ нм}$ и $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,74 \text{ нм}$, из-за чего может происходить лёгкая замена одного иона на другой, поэтому

для более точного вывода о растворимости оксидов необходимо проанализировать их фазовую диаграмму.

Фазовая диаграмма $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$

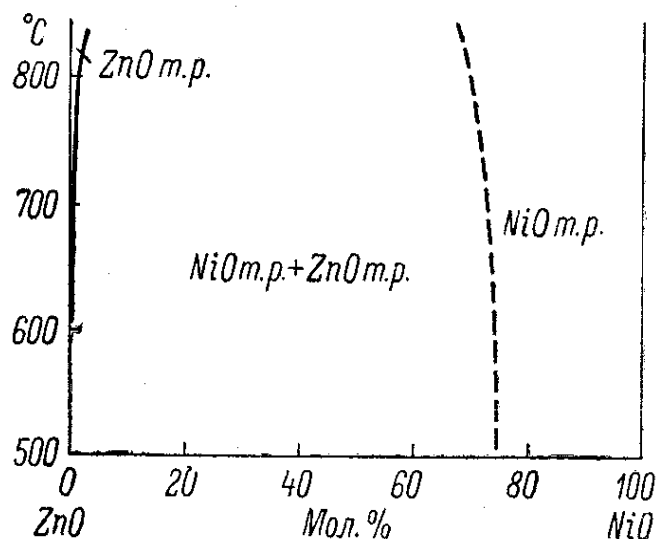
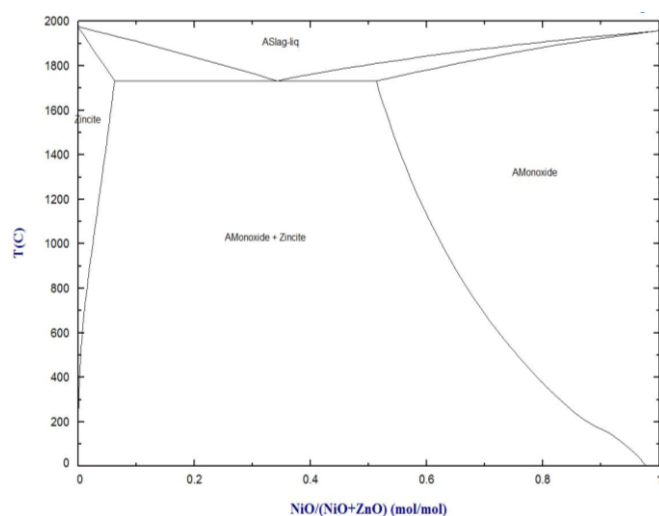


Рис. 3; Рис. 4. фазовая диаграмма системы сложных оксидов ZnO-NiO

Из фазовой диаграммы видно, что оксиды ограниченно растворимы друг в друге. Максимальная доля ZnO в NiO составляет примерно 30%. Стоит отметить, что оксид цинка намного лучше растворим в оксиде никеля, чем оксид никеля в оксиде цинка. Это подтверждается большим размером зоны твёрдого раствора ZnO в NiO, в сравнении с твёрдым раствором NiO в ZnO. В литературных источниках имеется много данных о синтезе твёрдого раствора ZnO в NiO, хорошо изучена методика его синтеза и описаны свойства. К тому же он был многократно синтезирован нашими предшественниками в рамках десятидневного практикума. Поэтому наша группа поставила перед собой задачу - синтезировать твёрдый раствор NiO в ZnO, т.е. попасть в достаточно узкую область на фазовой диаграмме.

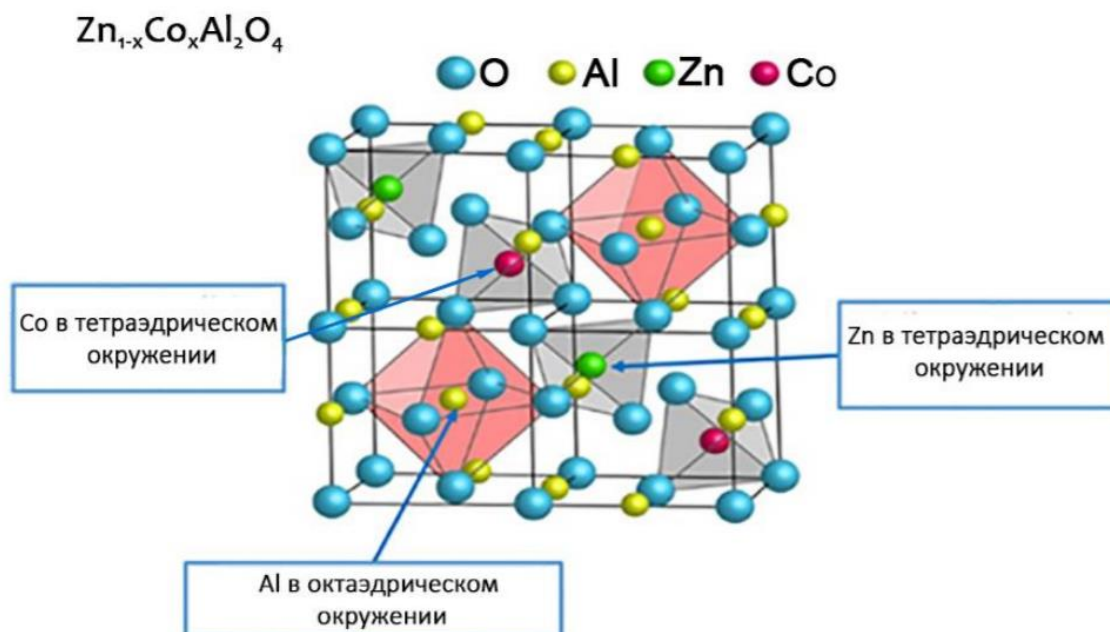
Методы синтеза твёрдых растворов

- 1) Прямое спекание оксидов друг с другом.
- 2) Метод оксалатного соосаждения.
- 3) Метод карбонатного соосаждения.
- 4) Соосаждение и прокаливание гидроксидов.

Для синтеза системы сложных оксидов мы решили остановиться на оксалатном спекании, т.к. этот метод имеет следующие преимущества:

- быстрый и лёгкий синтез прекурсоров;
- использование недорогих и нетоксичных реактивов;
- достаточно низкая температура разложения оксалатов;
- образование мелкодисперсной и гомогенной смеси после спекания.

Шпинели



$ZnAl_2O_4$ и синяя замещенная шпинель $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$, где атомы кобальта замещают цинк в тетраэдрическом окружении.

Рис. 5. цинк-алюминиевая шпинель

Смешанные оксиды со структурой шпинели характеризуются общей формулой AB_2O_4 (А и В - металлы)

Структура типа шпинели может быть представлена как кубическая плотнейшая упаковка из атомов О, в пустотах которой расположены катионы А и В. Катионы типа А (двухзарядные) могут занимать тетраэдрические пустоты, а катионы типа В (трёхзарядные) - октаэдрические. Поскольку число октаэдрических пустот равно числу анионов, а число тетраэдрических пустот в 2 раза больше, то в структуре шпинели заполнена половина всех октаэдрических и одна восьмая часть всех тетраэдрических пустот.

По характеру распределения катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях выделяют шпинели:

- нормальные $A[B_2]O_4$ (катионы типа А занимают исключительно тетраэдры, а катионы типа В - октаэдры);
- обращенные $B[AB]O_4$ (половина В-катионов расположена в тетраэдрических позициях, а в октаэдрах находятся поровну А- и В-катионы);
- промежуточные $A_{1-x}B_x[A_xB_{2-x}]O_4$ (смешанная шпинель).

Метод получения шпинелей

Для синтеза двух шпинелей мы выбрали метод твердофазного спекания шенитов и квасцов, поскольку данный метод имеет следующие преимущества:

- разложение шенитов и квасцов происходит при близких температурах;
- единственными твердыми продуктами разложения являются оксиды цинка, алюминия и никеля(кобальта);
- в результате спекания в смеси достигается высокая гомогенность оксидов.

Недостатки: высокая температура разложения квасцов (~600°C). Поэтому спекание будет проводиться при 900°C и при 1200°C.

Закон Вегарда

Закон Вегарда - эмпирическое правило, согласно которому существует линейная зависимость при постоянной температуре между параметрами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов. Для параметра решётки - a кристалла кубической сингонии (к примеру, для шпинели вида $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$) закон принимает вид:

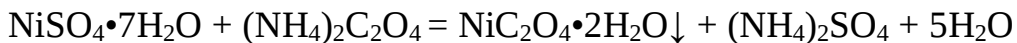
$$a(Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4) = x \times a(NiAl_2O_4) + (1 - x) \times a(ZnAl_2O_4),$$

где x - содержание никеля, $a(Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4)$ - параметр ячейки твердого раствора (сплава)

Экспериментальная часть

Синтез системы оксидов $Zn_{1-x}Ni_xO$ методом оксалатного соосаждения Синтез прекурсоров

Для синтеза системы оксидов необходимо было получить оксалаты цинка и никеля. Оксалат никеля был синтезирован по следующему уравнению реакции:



Для синтеза 15 г оксалата никеля были взяты 27,7 г 7-водного сульфата никеля 11,6 г 1-водного оксалата аммония. Для получения насыщенного раствора сульфата никеля при 80°C (растворимость при 20°C - 44,4 г на 100 г воды, при 80°C - 64,5 г на 100 г воды) соль была растворена в 30 мл дистиллированной воды. Для получения насыщенного раствора оксалата аммония при 80°C (растворимость при 20°C - 4,45 г на 100 г воды, при 80°C - 22,4 г на 100 г воды) соль была растворена в 58 мл дистиллированной воды. После сливания горячих растворов образовался зелено-голубой коллоидный раствор, который был отфильтрован и высушен с помощью вакуума. На выходе получилось бирюзовое мучнистое вещество.

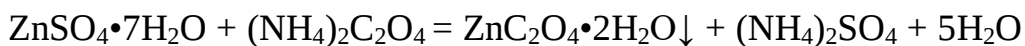


Рис. 6. оксалат никеля (фильтрование)



Рис. 7. оксалат никеля

Оксалат цинка был синтезирован по следующему уравнению реакции:



Для синтеза 15 г оксалата цинка были взяты 28,3 г 7-водного сульфата цинка 14 г 1-водного оксалата аммония. Для получения насыщенного раствора сульфата цинка при

80°C (растворимость при 20°C - 53,8 г на 100 г воды, при 80°C - 71,1 г на 100 г воды) соль была растворена в 31 мл дистиллированной воды. Для получения насыщенного раствора оксалата аммония при 80°C соль была растворена в 62 мл дистиллированной воды. После сливания горячих растворов образовался белый коллоидный раствор, который был отфильтрован и высушен с помощью вакуума. На выходе получилось белое мучнистое вещество.



Рис. 8. оксалат цинка (фильтрование)



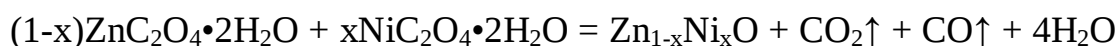
Рис. 9. оксалат цинка

Полученные прекурсоры были исследованы методом термического анализа:

- При разложении дигидрата оксалата цинка массой 0,502 г получилось 0,2164 г оксида цинка (потеря массы 43%), что соответствует выделению, углекислого и угарного газов и 2 молекул воды.
- При разложении дигидрата оксалата никеля массой 0,68 г получилось 0,2787 г оксида никеля (потеря массы 41%), что соответствует выделению углекислого и угарного газов и 2 молекул воды.

Синтез сложных оксидов

Исходя из уравнения реакции:



были посчитаны массы оксалатов, необходимые для синтеза 0,5 г продукта.

Соответствующие расчеты приведены в табл. 1

Ni	Zn	M(ZnNiO) г/моль	n(ZnNiO), моль	m(ZnC2O4*2H2O), г	m(NiC2O4*2H2O), г	Теор. масса, г	Практ. масса, г	Выход, %
0,01	0,99	80,94	0,0062	1,1559	0,0113	0,5	0,46	92
0,03	0,97	80,82	0,0062	1,1342	0,0340	0,5	0,43	86
0,05	0,95	80,7	0,0062	1,1125	0,0567	0,5	0,47	94
0,1	0,9	80,4	0,0062	1,0578	0,1138	0,5	0,42	84
0,15	0,85	80,1	0,0062	1,0028	0,1713	0,5	0,45	90
0,2	0,8	79,8	0,0063	0,9474	0,2293	0,5	0,45	90
0,25	0,75	79,5	0,0063	0,8915	0,2877	0,5	0,48	96
0,3	0,7	79,2	0,0063	0,8352	0,3466	0,5	0,46	92
0,35	0,65	78,9	0,0063	0,7785	0,4059	0,5	0,45	90
0,4	0,6	78,6	0,0064	0,7214	0,4656	0,5	0,49	98
0,45	0,55	78,3	0,0064	0,6638	0,5259	0,5	0,47	94

Табл. 1. массы прекурсоров и выход продукта после отжига в печи при 1200°C

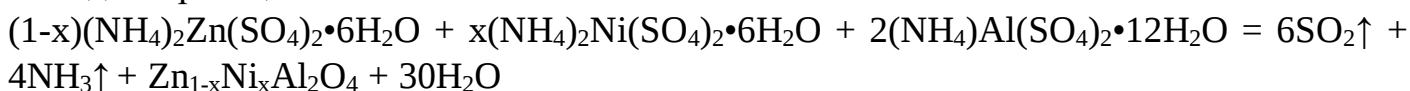


Рис. 6. сложный оксид состава $Zn_{0,99}Ni_{0,01}$

Синтез шпинели $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

Для синтеза цинк-алюминиевой шпинели, замещенной никелем, были использованы цинковый шенит $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, никелевый шенит $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и алюмо-аммонийные квасцы $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Исходя из реакции:



были посчитаны массы реагентов для получения 0,5 г шпинели. Соответствующие расчеты приведены в табл. 2.

Zn	Ni	M(ZnNiAl2O4), г/моль	n(ZnNiAl2O4), моль	m((NH4)2Zn(SO4)2*6H2O), г	m((NH4)2Ni(SO4)2*6H2O), г	m((NH4)Al(SO4)2*12H2O), г	Теор. масса, г	Практ. масса, г	Выход, %
0,9	0,1	182,73	0,00274	0,9885	0,1080	2,4791	0,5	0,45	90
0,8	0,2	182,06	0,00275	0,8819	0,2168	2,4882	0,5	0,4	80
0,7	0,3	181,39	0,00276	0,7745	0,3264	2,4974	0,5	0,46	92
0,6	0,4	180,72	0,00277	0,6663	0,4368	2,5066	0,5	0,39	78
0,5	0,5	180,05	0,00278	0,5573	0,5480	2,5160	0,5	0,43	86
0,4	0,6	179,38	0,00279	0,4475	0,6601	2,5254	0,5	0,42	84
0,3	0,7	178,71	0,00280	0,3369	0,7730	2,5348	0,5	0,41	82
0,2	0,8	178,04	0,00281	0,2255	0,8868	2,5444	0,5	0,42	84
0,1	0,9	177,37	0,00282	0,1132	1,0014	2,5540	0,5	0,44	88

Табл. 2. массы прекурсоров и выход продукта после отжига в печи при 900°C

Получилась замещенная цинк-алюминиевая шпинель с различной концентрацией никеля. Были получены шпинели с мольной долей никеля 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%.

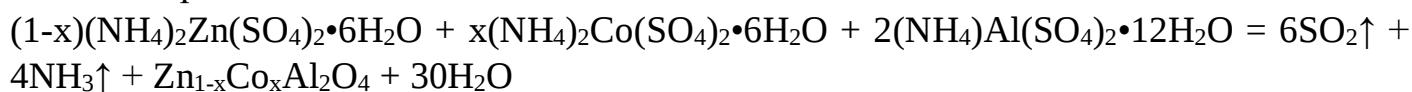


Рис. 7. образцы никелевой шпинели после отжига в печи на 900°C

Синтез шпинели $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Для синтеза цинк-алюминиевой шпинели, замещенной кобальтом, были использованы цинковый шенит $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, кобальтовый шенит $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и алюмо-аммонийные квасцы $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Исходя из реакции:



были посчитаны массы реагентов для получения 0,5 г шпинели. Соответствующие расчеты приведены в табл. 3.

Zn	Co	$M(ZnCoAl_2O_4)$, г/моль	$n(ZnCoAl_2O_4)$, моль	$m((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$, г	$m((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$, г	$m((NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$, г	Теор. масса, г	Практ. масса, г	Выход, %
0,9	0,1	182,76	0,00274	0,9883	0,1081	2,4787	0,5	0,42	84
0,8	0,2	182,12	0,00275	0,8816	0,2169	2,4874	0,5	0,4	80
0,7	0,3	181,48	0,00276	0,7741	0,3265	2,4961	0,5	0,45	90
0,6	0,4	180,84	0,00276	0,6659	0,4369	2,5050	0,5	0,41	82
0,5	0,5	180,2	0,00277	0,5569	0,5480	2,5139	0,5	0,41	82
0,4	0,6	179,56	0,00278	0,4471	0,6599	2,5228	0,5	0,44	88
0,3	0,7	178,92	0,00279	0,3365	0,7727	2,5319	0,5	0,39	78
0,2	0,8	178,28	0,00280	0,2252	0,8862	2,5409	0,5	0,45	90
0,1	0,9	177,64	0,00281	0,1130	1,0006	2,5501	0,5	0,45	90

Табл. 3. массы прекурсоров и выход продукта после отжига в печи при 900°C

Получилась замещенная цинк-алюминиевая шпинель с различной концентрацией кобальта. Были получены шпинели с мольной долей никеля 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%.



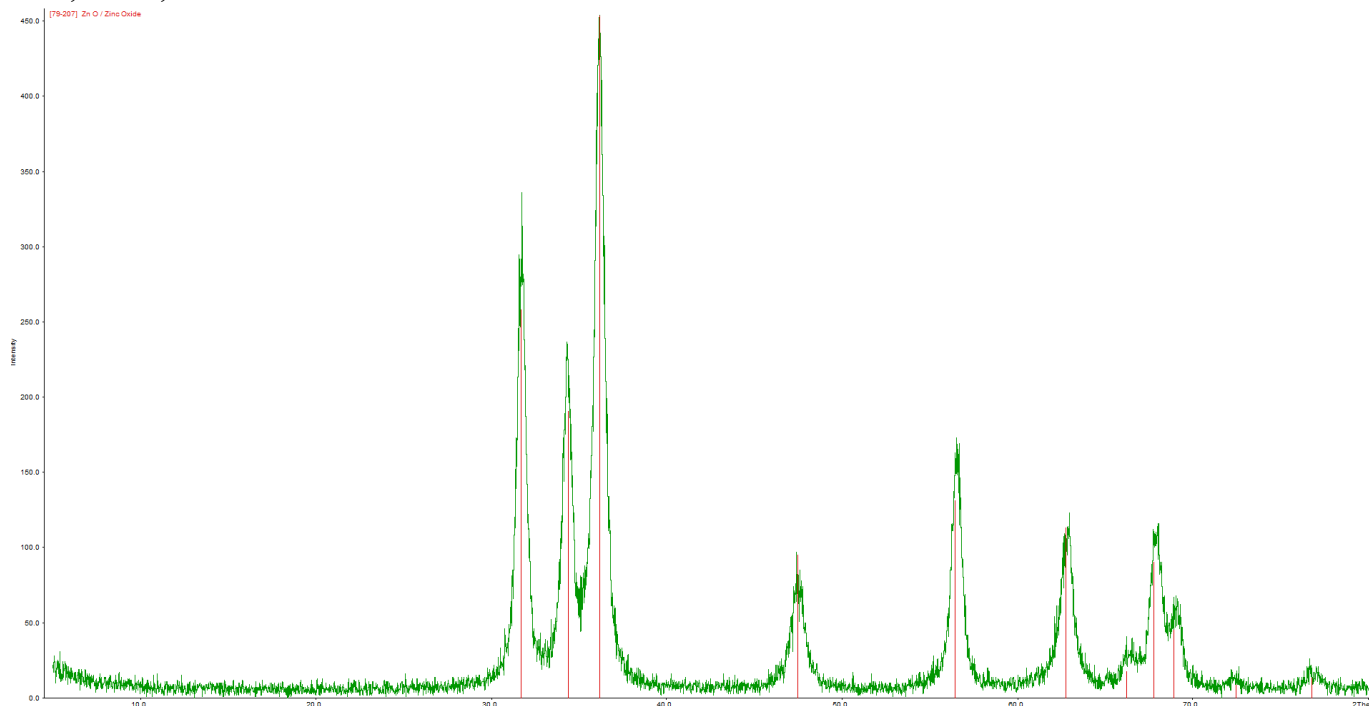
Рис. 8. образцы кобальтовой шпинели после отжига в печи на 900°C

Анализ результатов

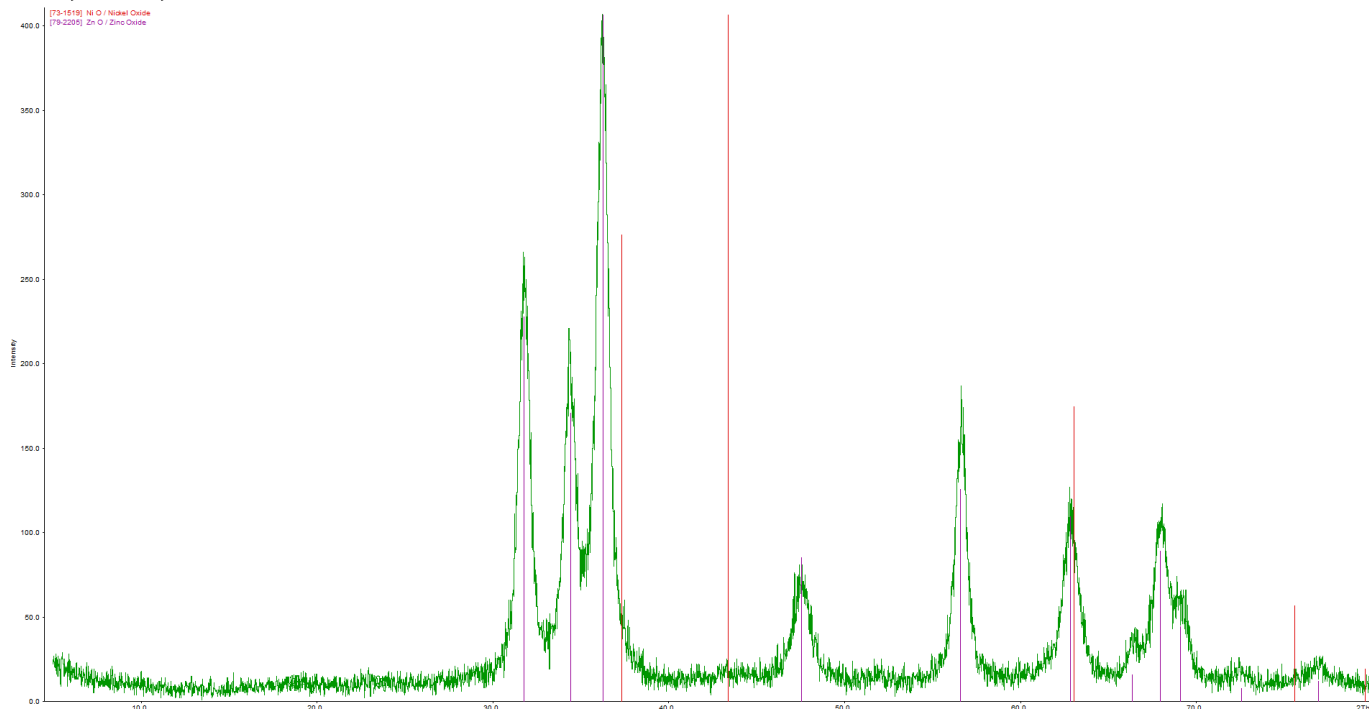
Система оксидов

По окончании практикума было проанализировано 11 образцов оксидной системы $Zn_{1-x}Ni_xO$, полученной спеканием оксалатов в печи при $1200^{\circ}C$, методом рентгенофазового анализа.

$Zn_{0,99}Ni_{0,01}O$

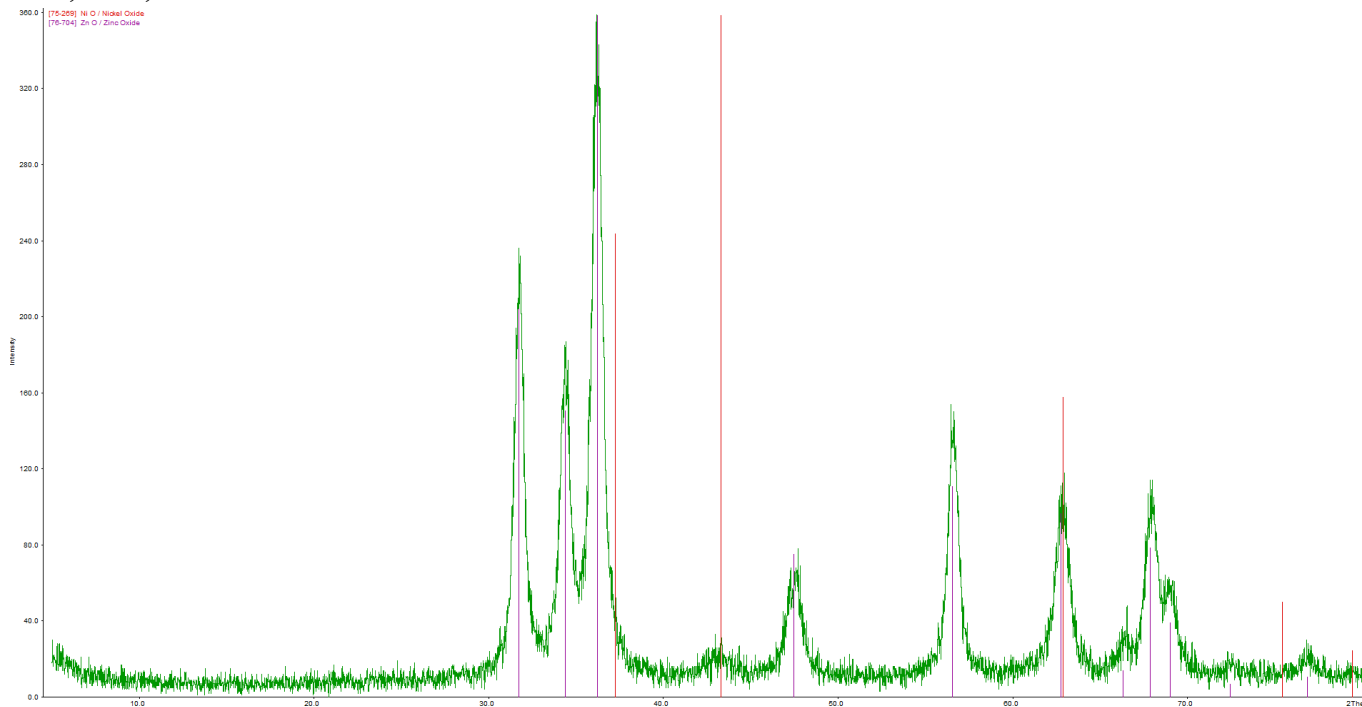


$Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$



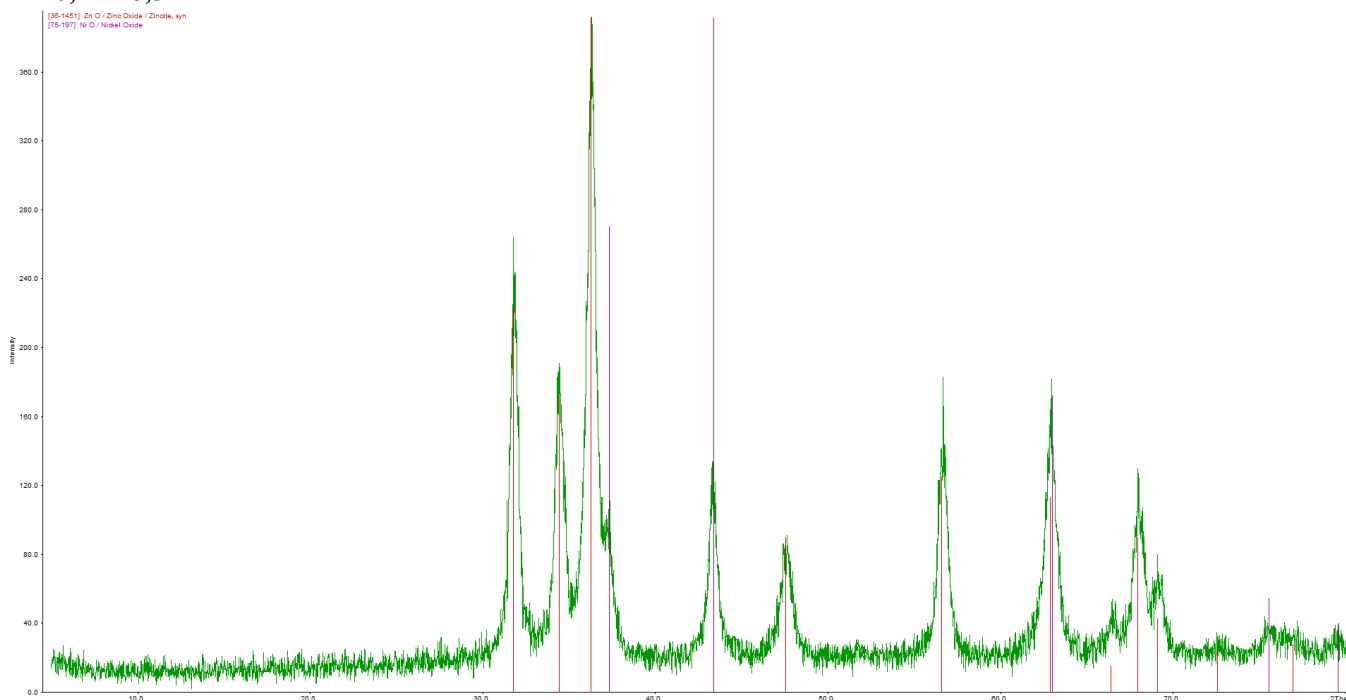
Из-за очень маленького количества NiO в системе, его пики почти никак не выражены. Фазовый состав системы практически полностью совпадает с фазовым составом ZnO. При таком составе возможно образование твердого раствора NiO в ZnO, но из-за малого содержания оксида никеля его интенсивности не хватает, чтобы быть засеченным дифрактометром.

$Zn_{0,9}Ni_{0,1}O$

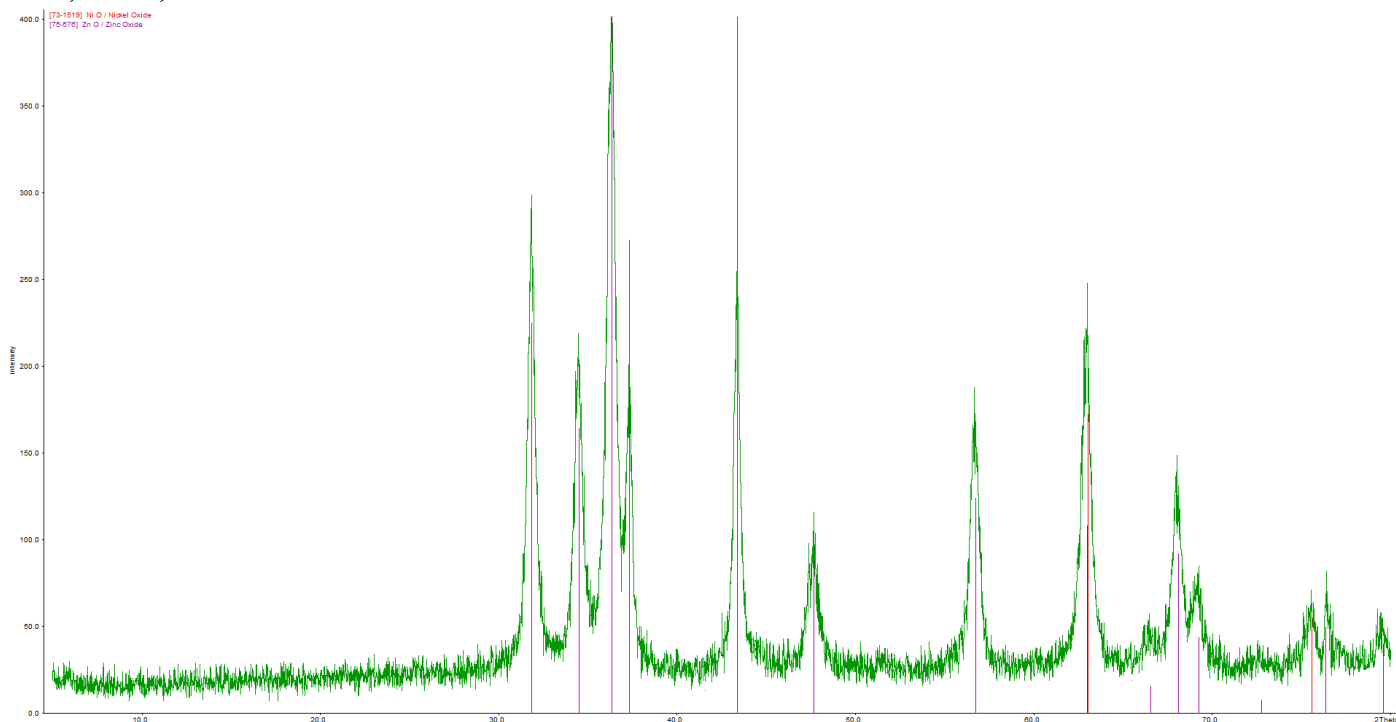


При таком составе уже заметны пики NiO, но они все еще имеют низкую интенсивность. Система является двухфазной, так как оксиды ограничено растворяются в друг друга.

$Zn_{0,7}Ni_{0,3}O$



При возрастании до 30% содержания NiO пики соответствующего оксида становятся все более интенсивными. Не наблюдается образование твердого раствора.



Пики оксида никеля имеют уже высокую интенсивность, но они не смещены. Это значит, что твердый раствор не образовался. Это соответствует данным фазовой диаграммы системы оксидов, из которой следует, что образование твердого раствора начинается с состава с содержанием NiO больше 75%.

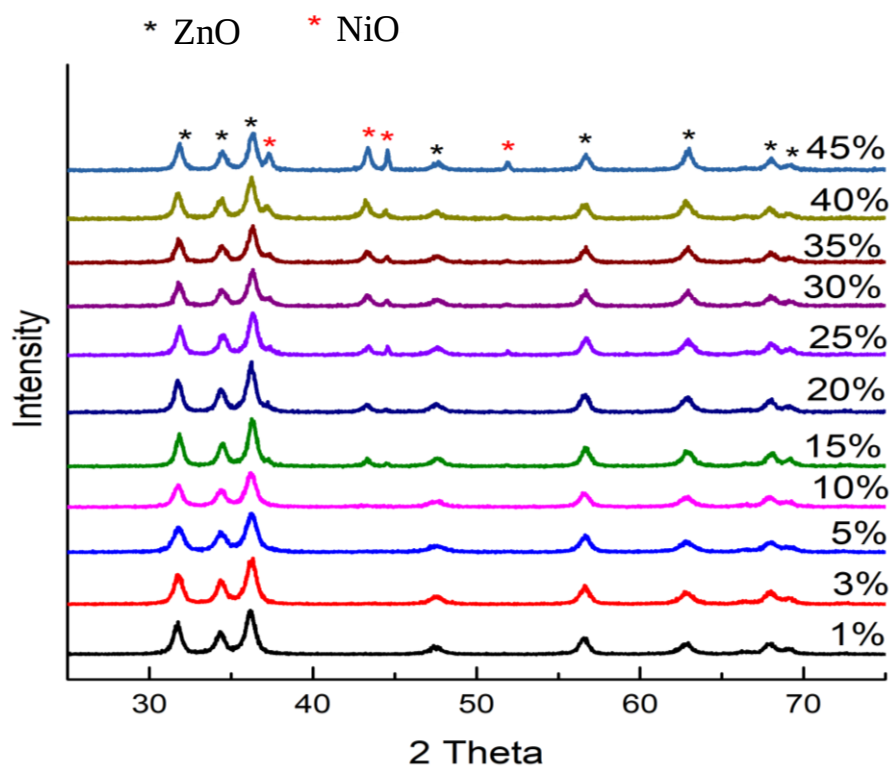


Рис. 9. рентгенограммы системы оксидов после отжига на 1200°C

На этом графике явно видно отсутствие пиков NiO и твёрдого раствора оксида никеля в оксиде цинка при небольших концентрациях NiO, а начиная с мольной долей 10% для оксида никеля на графиках явно видно две фазы: ZnO и NiO. Эти результаты полностью согласуются с фазовой диаграммой, приведённой выше, также из этих графиков можно сделать вывод, что у нас не получилось синтезировать твёрдый раствор NiO в ZnO, т.к. на графике отсутствуют пики, которые относились бы к твёрдому раствору.

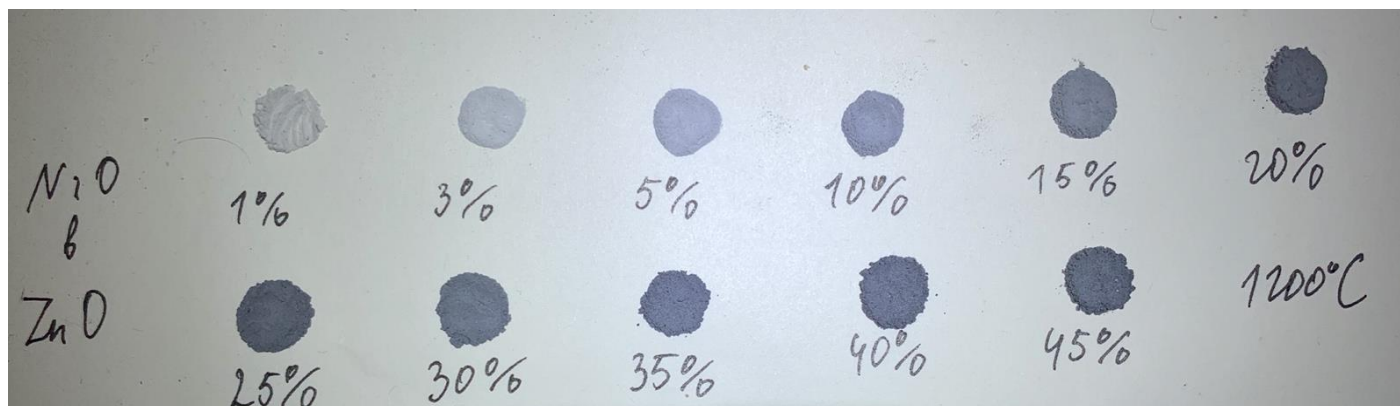


Рис. 11. изменение окраски образцов $Zn_{1-x}Ni_xO$

Хорошо виден переход цвета образцов от светло-серого к темно-серому с увеличением содержания NiO в системе сложных оксидов.

В данном случае невозможно проверить выполнение закона Вегарда, так как система оксидов двухфазна, а закон Вегарда применим только для однофазных систем. К тому же, оксид никеля и оксид цинка имеют разные кристаллические решетки, что также делает невозможным применение закона Вегарда.

Также мы решили проанализировать нашу систему оксидов методом растровой электронной микроскопии. Для этого мы взяли образец состава $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$:

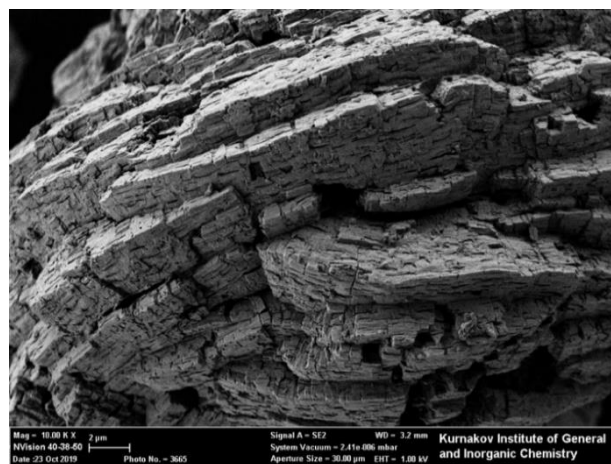
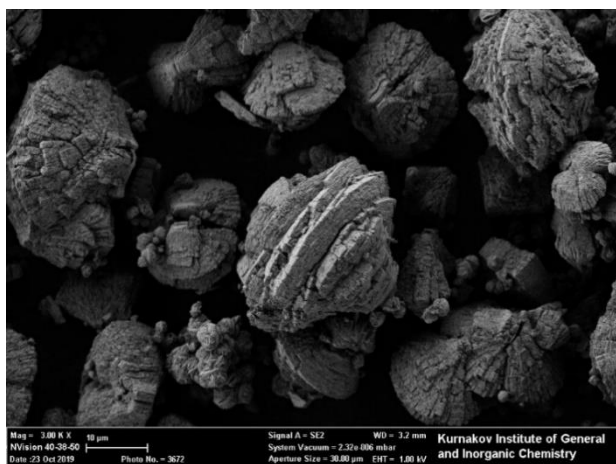


Рис. 12; Рис. 16. SEM системы оксидов состава $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$

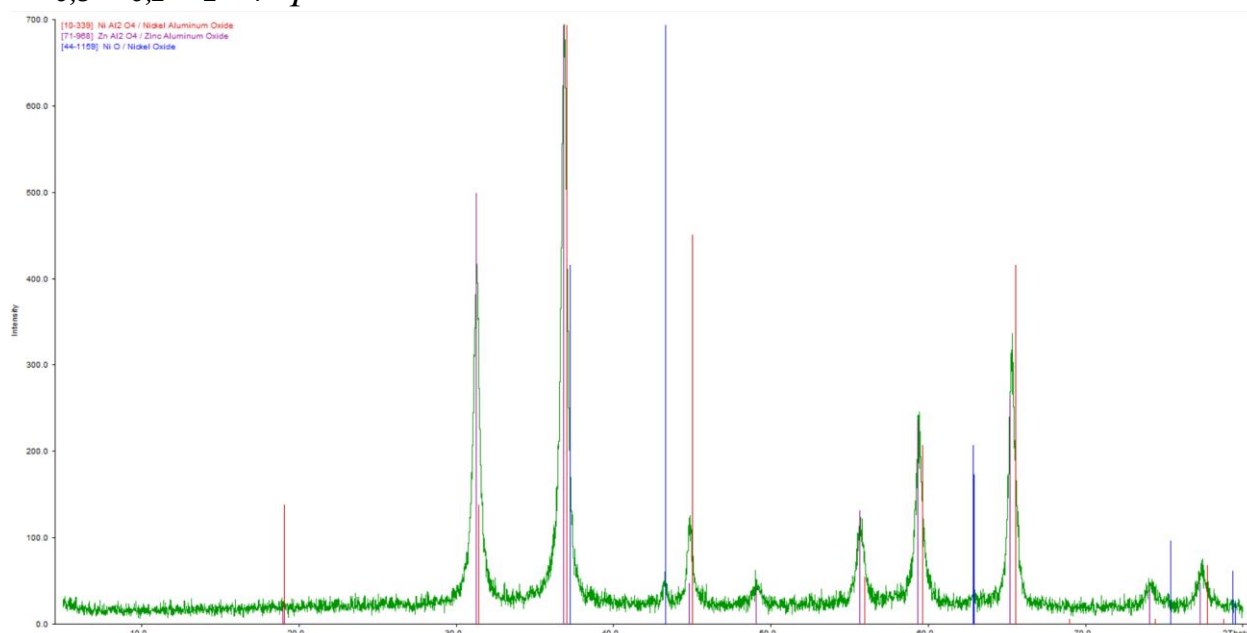
Из полученных снимков видно, что получились не слипшиеся между собой частицы с большим количеством пор. Можно заметить, что частицы имеют разную морфологию, из чего следует наличие разных фаз в нашем образце. В итоге не произошло образование твердого раствора. Однако образец, в силу своей дифференцированности, обладает большой площадью поверхностью, что позволяет использовать его в качестве катализатора.

Шпинели

Никелевая шпинель

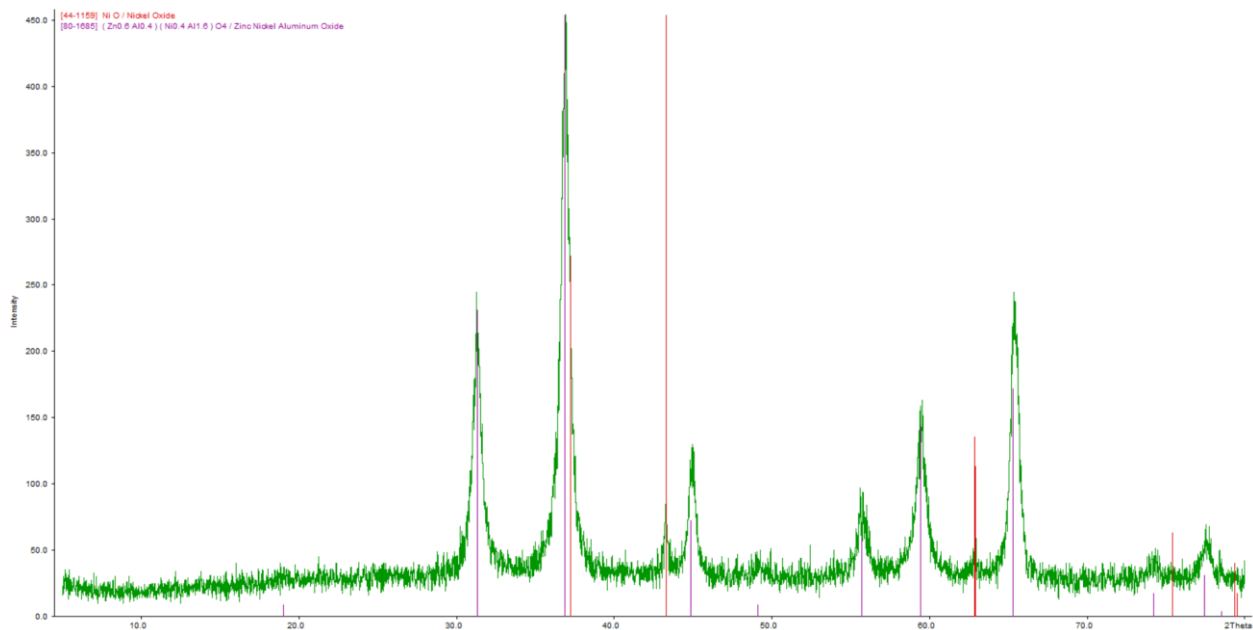
По окончании работы в практикуме мы получили 9 образцов цинк-алюминиевой шпинели, замещённой никелем, с различной концентрацией допирующего агента (от 10 до 90% замещения). Образцы, полученные спеканием шенитов и квасцов в печи при 900°C и при последовательном отжиге на 900°C и на 1200°C, были проанализированы методом рентгенофазового анализа.

$Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$ при 900°C



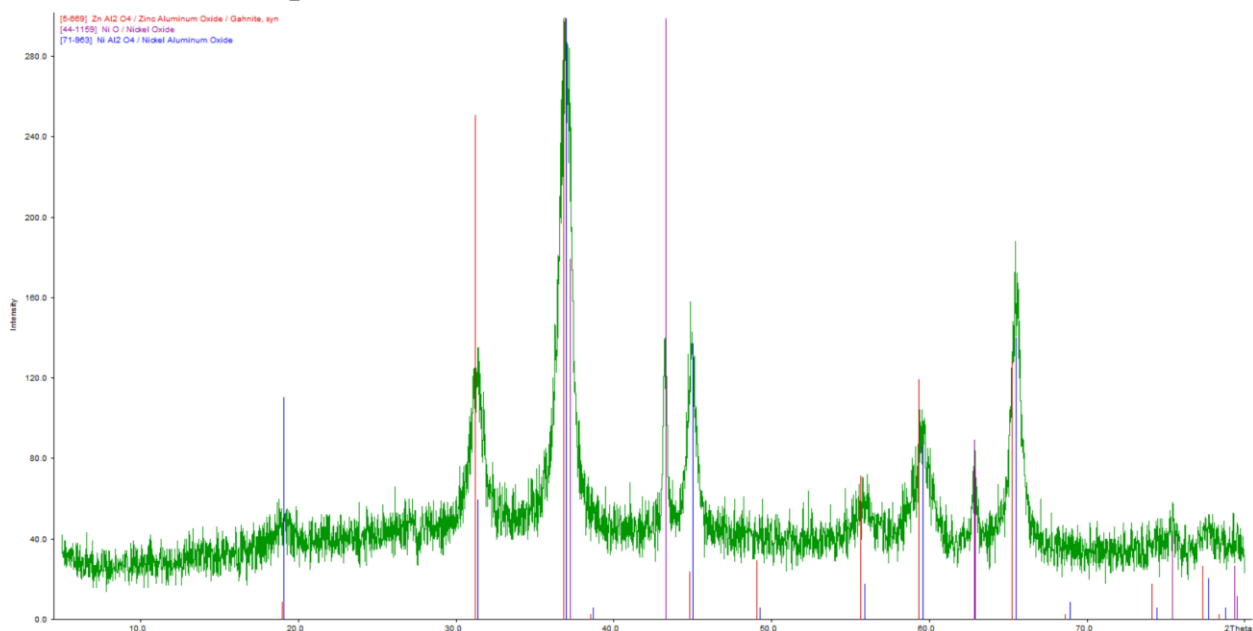
Система двухфазна. Полного спекания оксидов при температуре 900°C не произошло, поэтому часть оксида никеля осталась в тигле, о чём свидетельствует наличие пиков NiO. Пики шпинели данного состава расположены между пиками $ZnAl_2O_4$ и $NiAl_2O_4$ и смещены ближе к цинк-алюминиевой шпинели. Это обусловлено малой концентрацией ионов никеля.

$Zn_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$ при $900^\circ C$



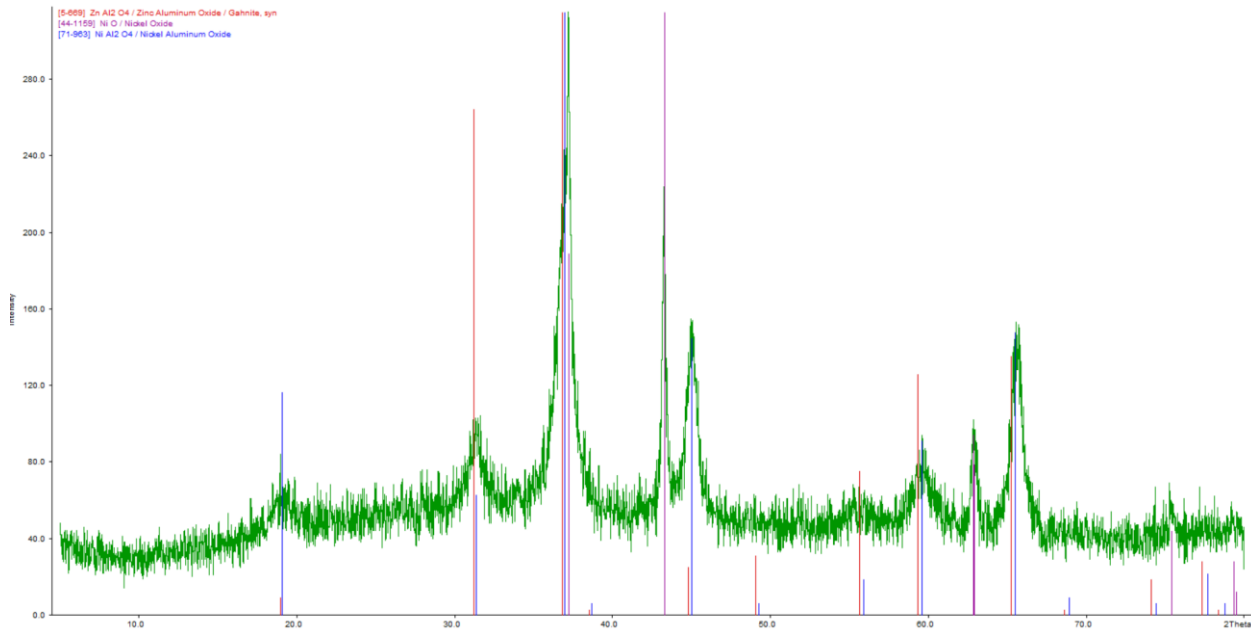
Пики шпинели совпадают с пиками эталонного состава $Zn_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$. Присутствует примесь - оксид никеля. Заметим, что с увеличением содержания никеля в системе, растёт интенсивность пиков NiO.

$Zn_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$ при $900^\circ C$



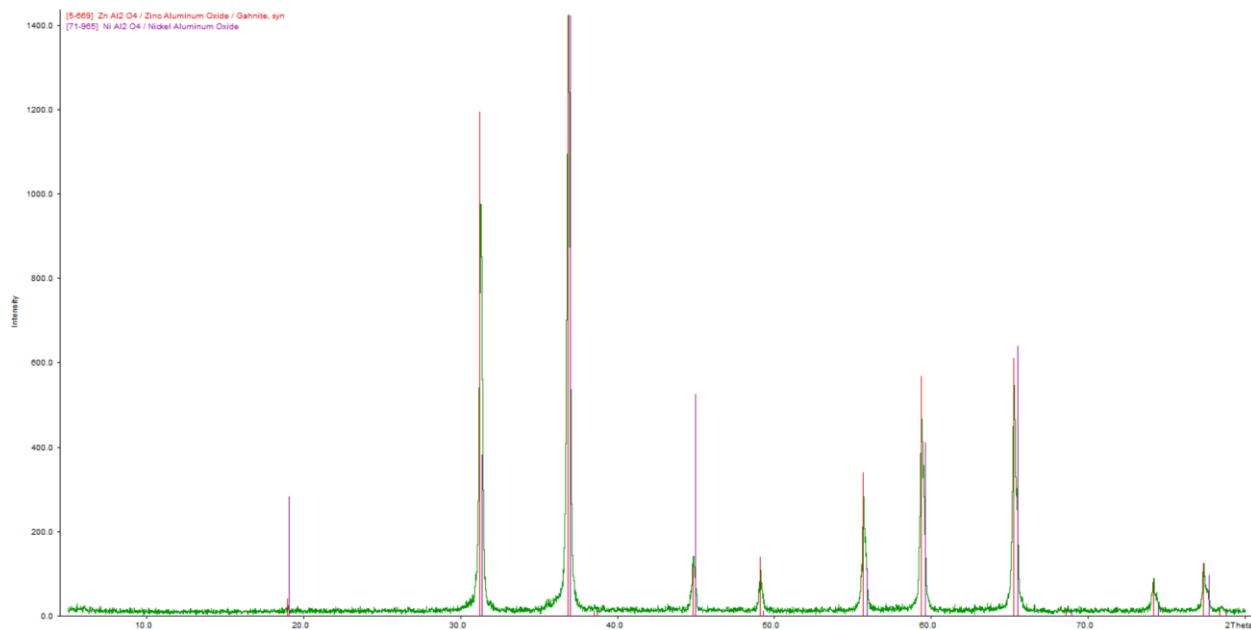
Аналогичная ситуация, как и с составом $Zn_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$. Пики, соответствующие соединению NiO, стали ещё интенсивнее, по сравнению со шпинелью с меньшей концентрацией никеля.

$Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$ при $900^{\circ}C$



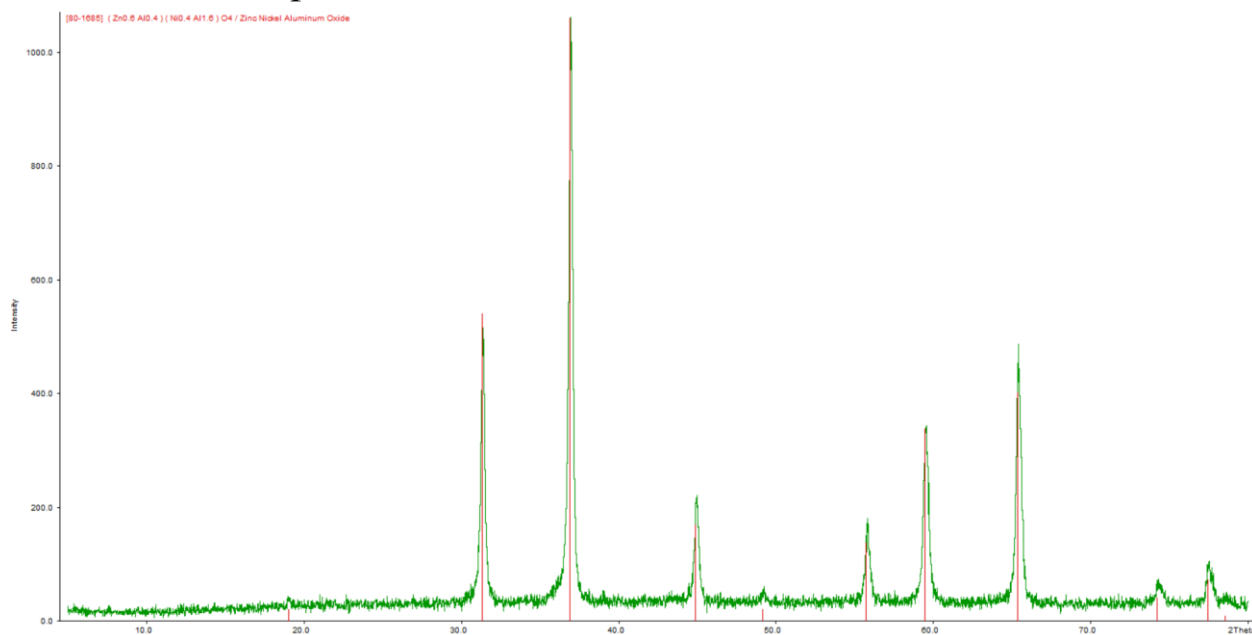
Наблюдается двухфазная система. Пики шпинели данного состава расположены между пиками $NiAl_2O_4$ и $ZnAl_2O_4$. По рентгенограмме видно, что полного спекания оксидов не произошло. В тигле осталось большое количество NiO .

$Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$ при $1200^{\circ}C$



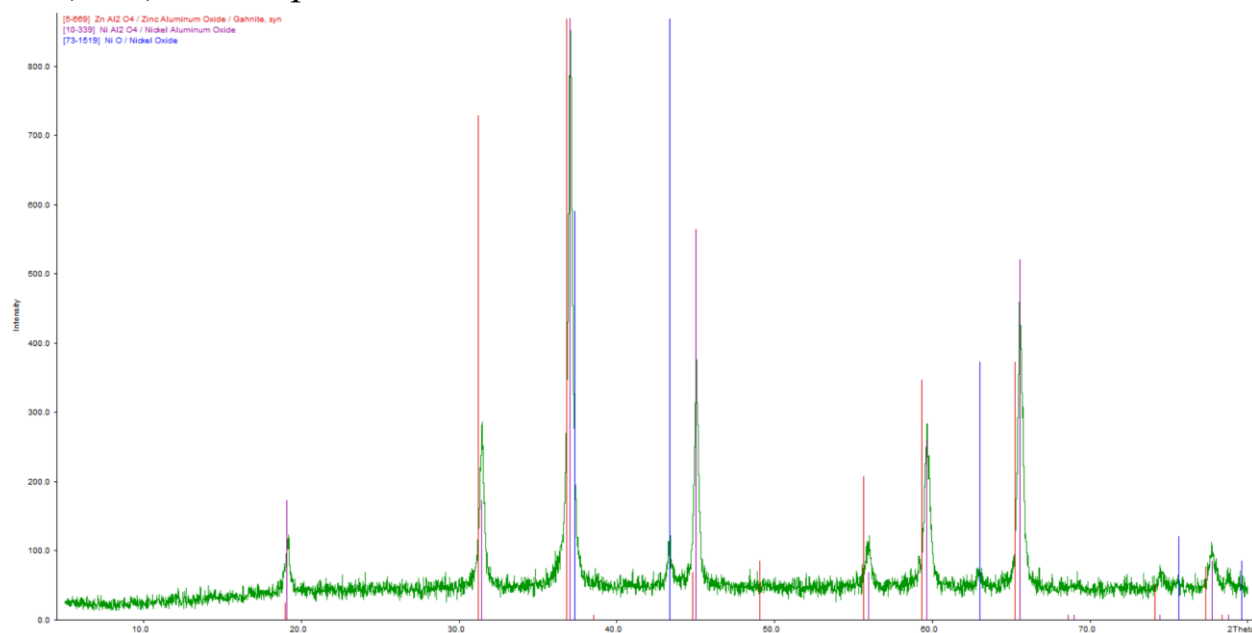
В системе присутствует одна фаза - шпинель данного состава. Пики стали выше и тоньше, что свидетельствует о повышении кристалличности соединения. Спекание прошло значительно лучше, чем при $900^{\circ}C$.

$Zn_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$ при $1200^\circ C$



Система однофазна, рентгенограмма полностью совпадает с эталонным составом $Zn_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$.

$Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$ при $1200^\circ C$



Система двухфазна, значит полного спекания не происходит. Остается примесь оксида никеля, что также наблюдается на рентгенограмме шпинели состава $Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$.

$Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$ при $1200^\circ C$

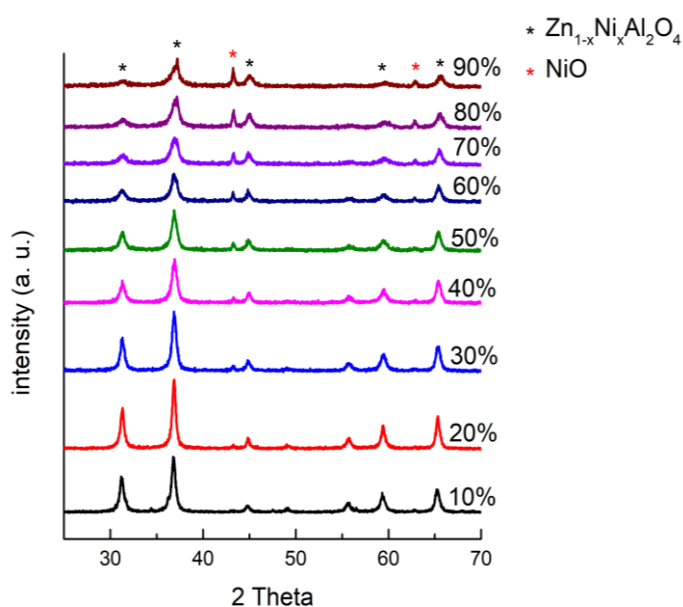
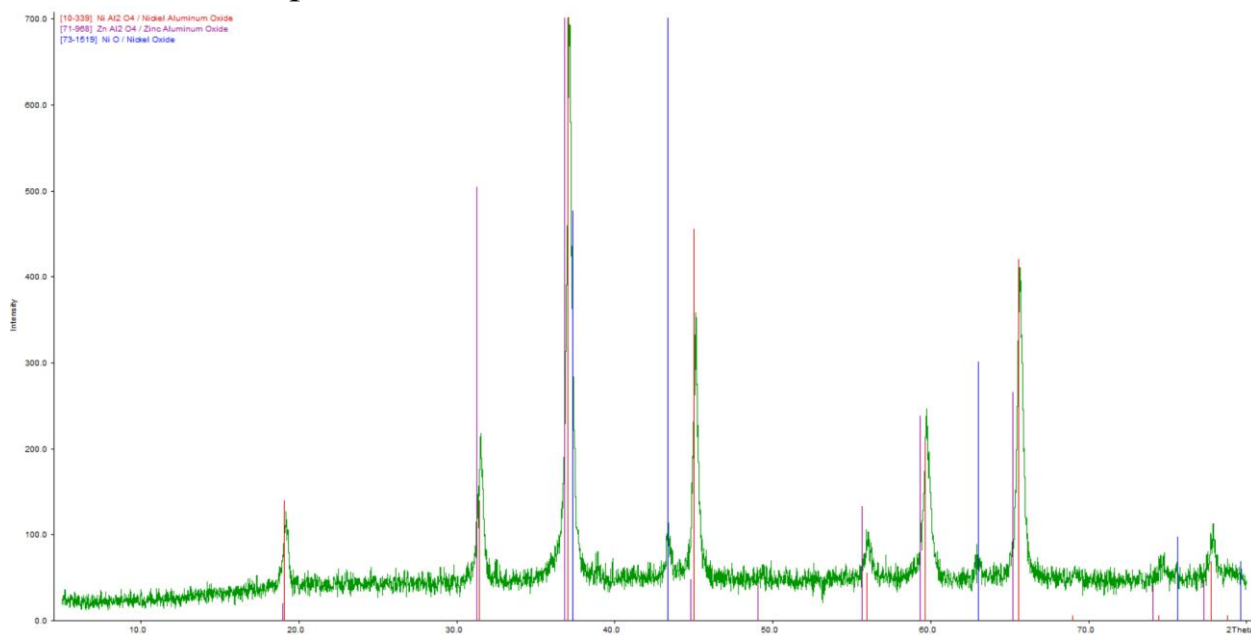


Рис. 13. рентгенограммы никелевой шпинели после отжига на $900^\circ C$

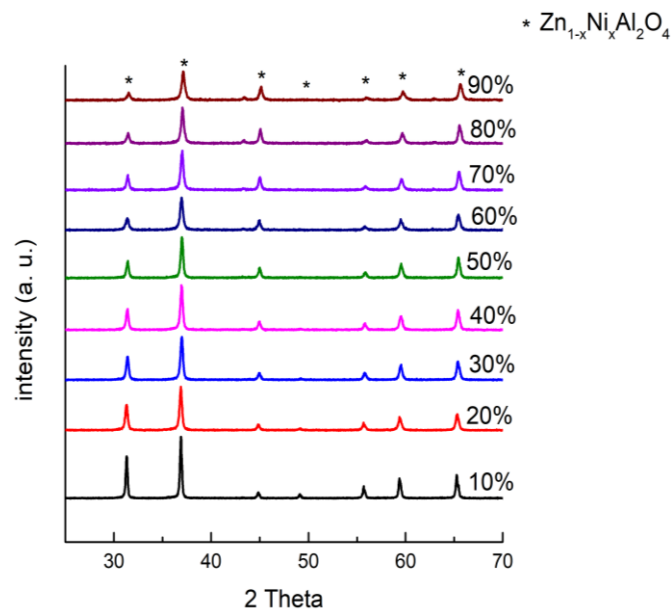


Рис. 14. рентгенограммы никелевой шпинели после отжига на $1200^\circ C$

При изучении образцов различных составов, наблюдалось уменьшение интенсивности пиков шпинели при увеличении концентрации допирующего агента. Также с повышением содержания Ni^{2+} увеличивается интенсивность пиков примеси - NiO . Скорее всего это связано с увеличением температуры оптимального протекания процесса спекания при возрастании концентрации никеля в системе.

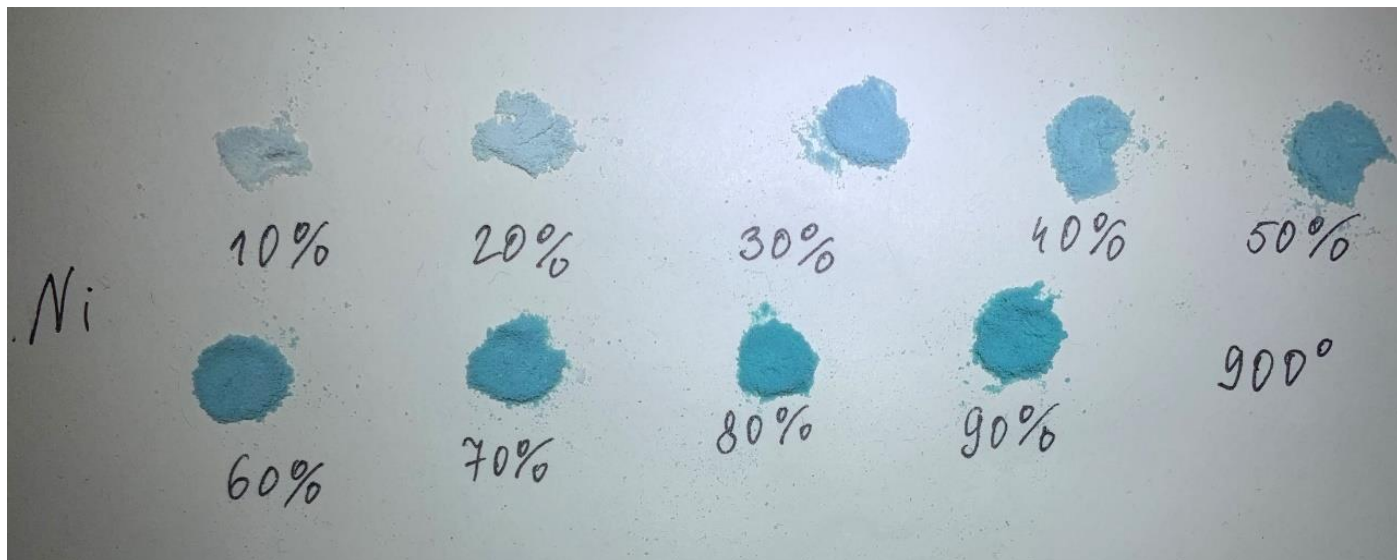


Рис. 15. изменение окраски образцов $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ при $900^\circ C$

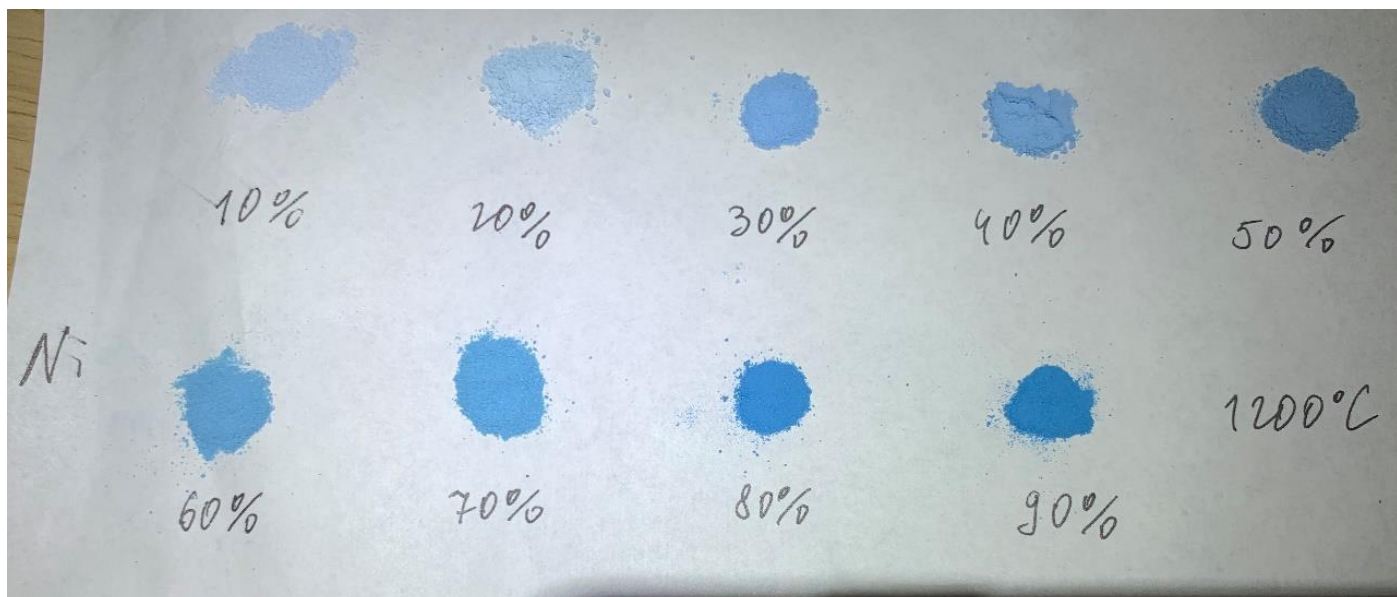


Рис. 16. изменение окраски образцов $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ при $1200^\circ C$

По рис.19; 20. видно, что с увеличением доли допирующего агента усиливается интенсивность голубовато-зелёной окраски соединения. Стоит отметить, что при более высоких температурах образцы приобретают синий оттенок.

Для шпинели данного состава был проверен закон Вегарда.

Ni, %	a, Å
0	8,0848
10	8,086
20	8,0814
30	8,0767
40	8,0706
50	8,0717
60	8,0736
70	8,0274
80	8,0364
90	8,0123
100	8,048

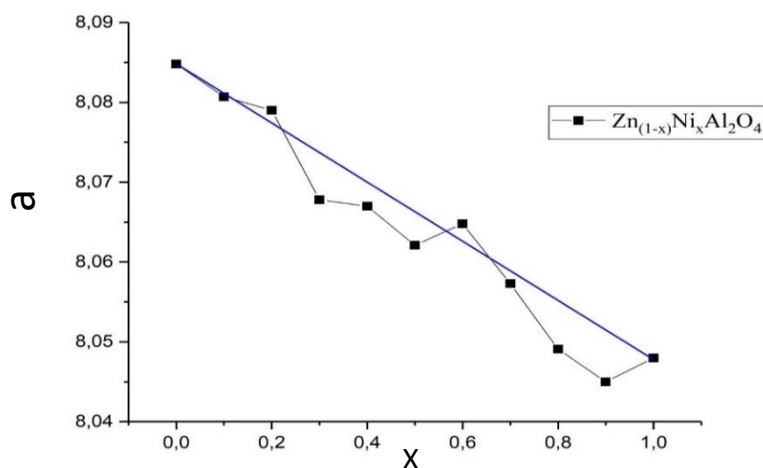


Табл.4. параметры решетки для никелевой шпинели при 900°C

Рис. 17. иллюстрация к закону Вегарда для никелевой шпинели при 900°C

Ni, %	a, Å
0	8,0848
10	8,0807
20	8,079
30	8,0678
40	8,067
50	8,0621
60	8,0648
70	8,0573
80	8,0491
90	8,0376
100	8,048

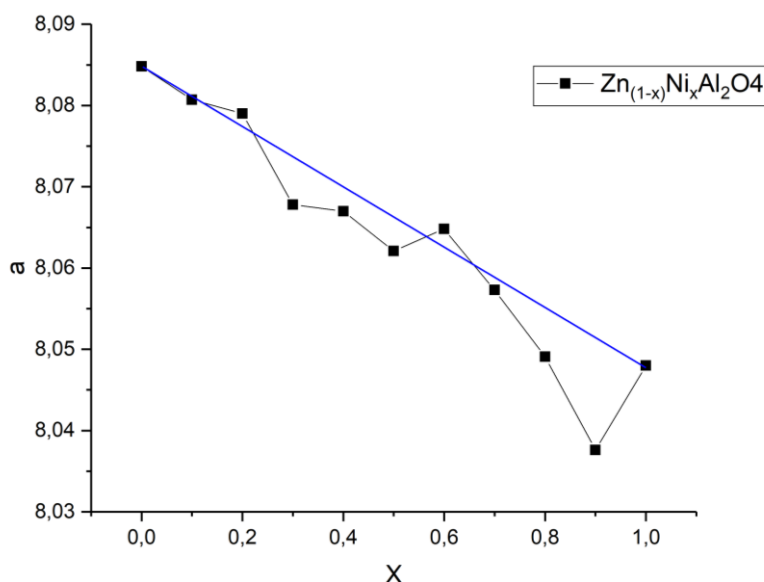


Табл.5. параметры решетки для никелевой шпинели при 1200°C

Рис. 18. иллюстрация к закону Вегарда для никелевой шпинели при 1200°C

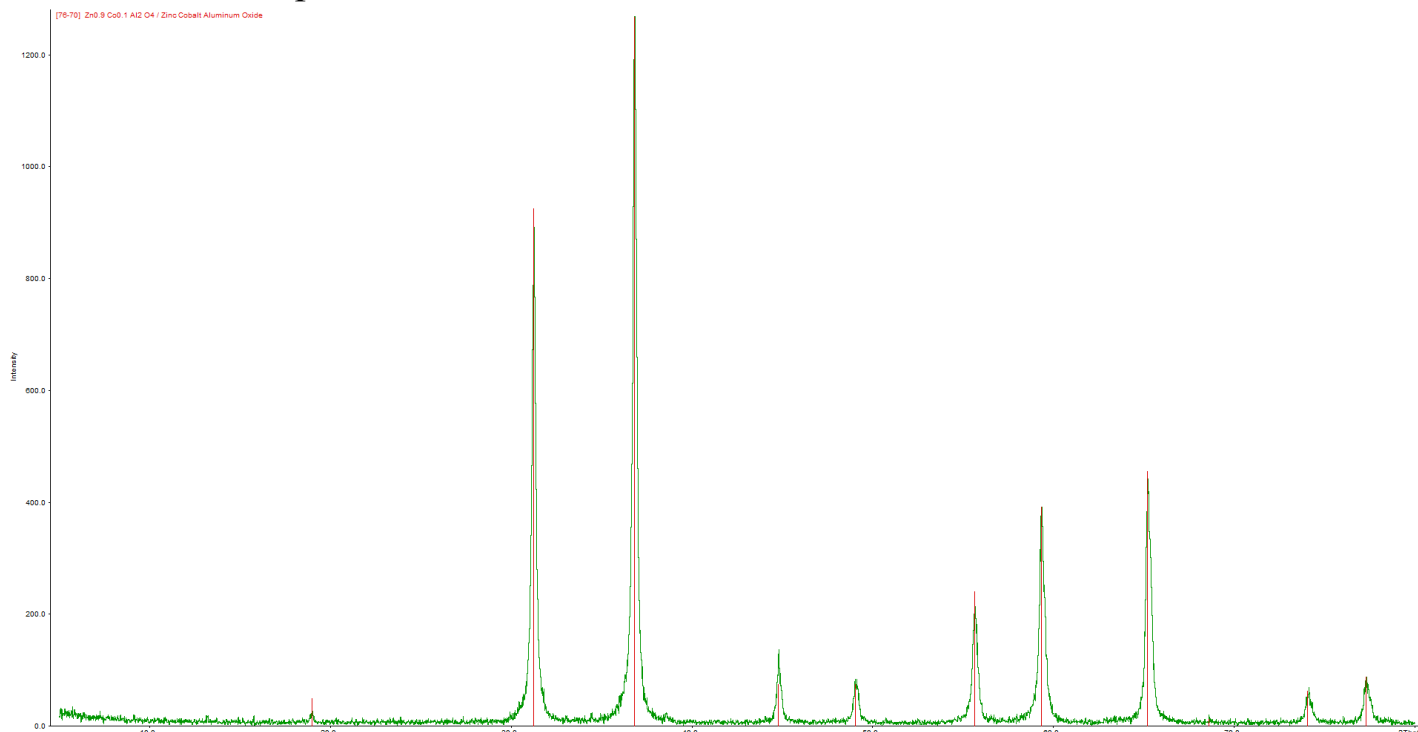
Параметр элементарной ячейки становится меньше с увеличением концентрации Ni^{2+} в шпинели. Это происходит из-за того, что радиус иона никеля больше радиуса иона цинка (0,069 нм и 0,074 нм соответственно). По результатам РФА стало понятно, что замещение при большой концентрации никеля происходит не полностью, никель замещался как в октаэдрическое, так и в тетраэдрическое положение.

По данным на рис. наблюдается линейная зависимость параметра кристаллической решётки от доли допирующего агента, значит закон Вегарда выполнен.

Кобальтовая шпинель

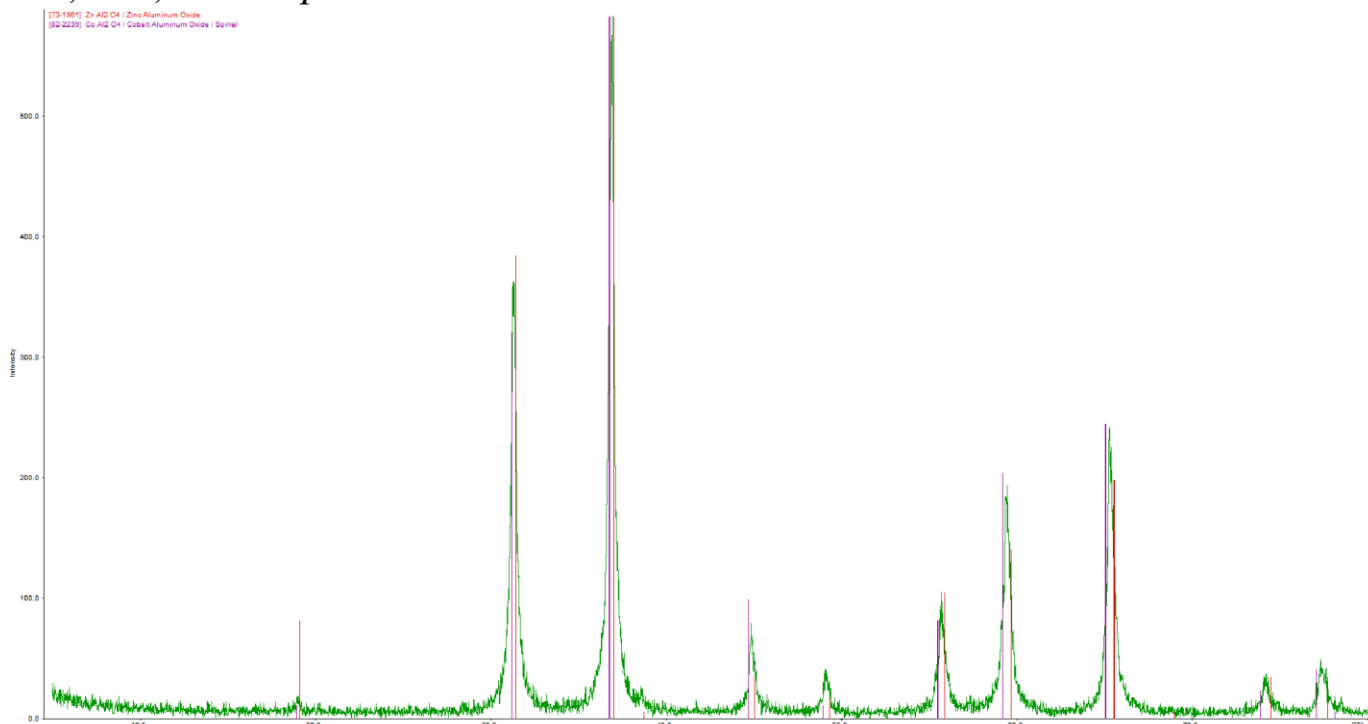
По окончании практикума было проанализировано методом рентгенофазового анализа 9 образцов цинк-алюминиевой шпинели, замещенной кобальтом $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, полученной спеканием шенитов и квасцов в печи при 900°C и 9 образцов, полученных спеканием при 1200°C .

$\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ при 900°C



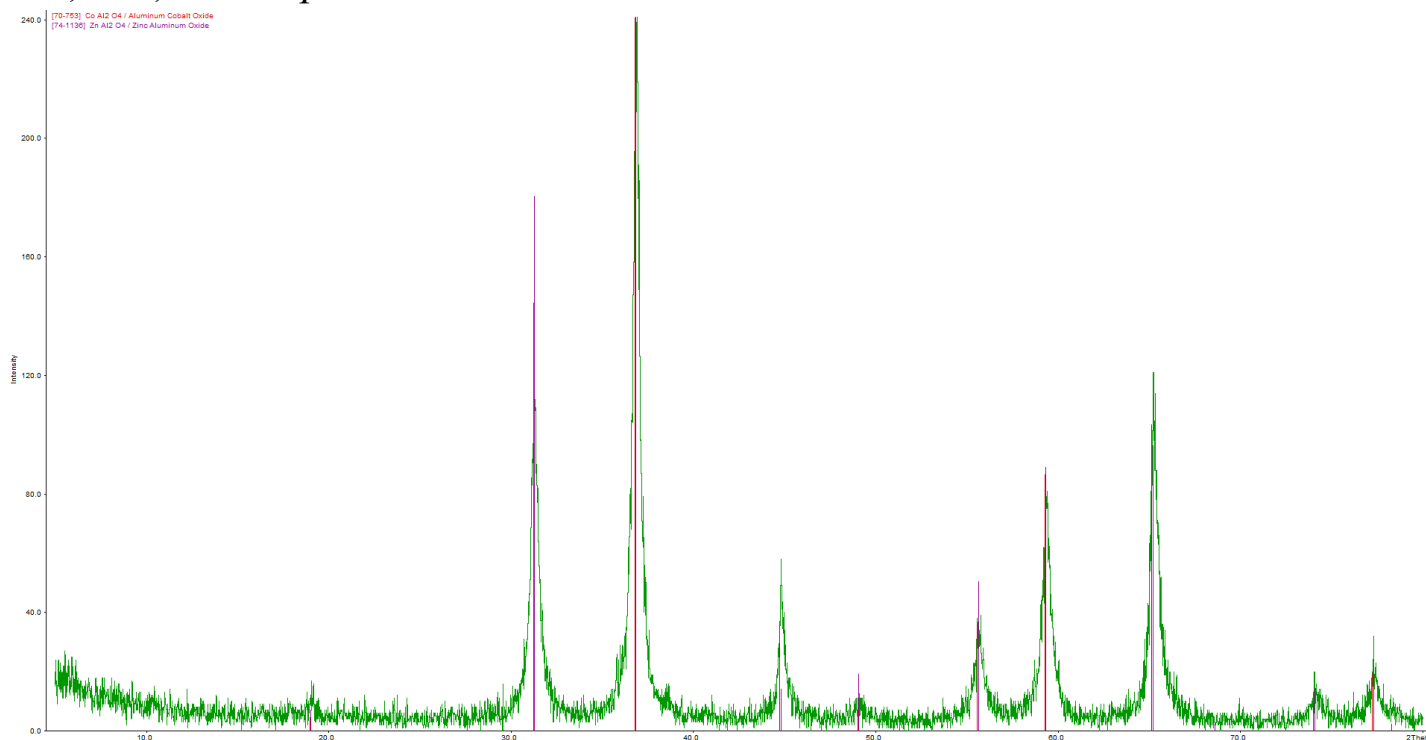
Система однофазна, рентгенограмма полностью совпадает с эталонным составом $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$.

$\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$ при 900°C



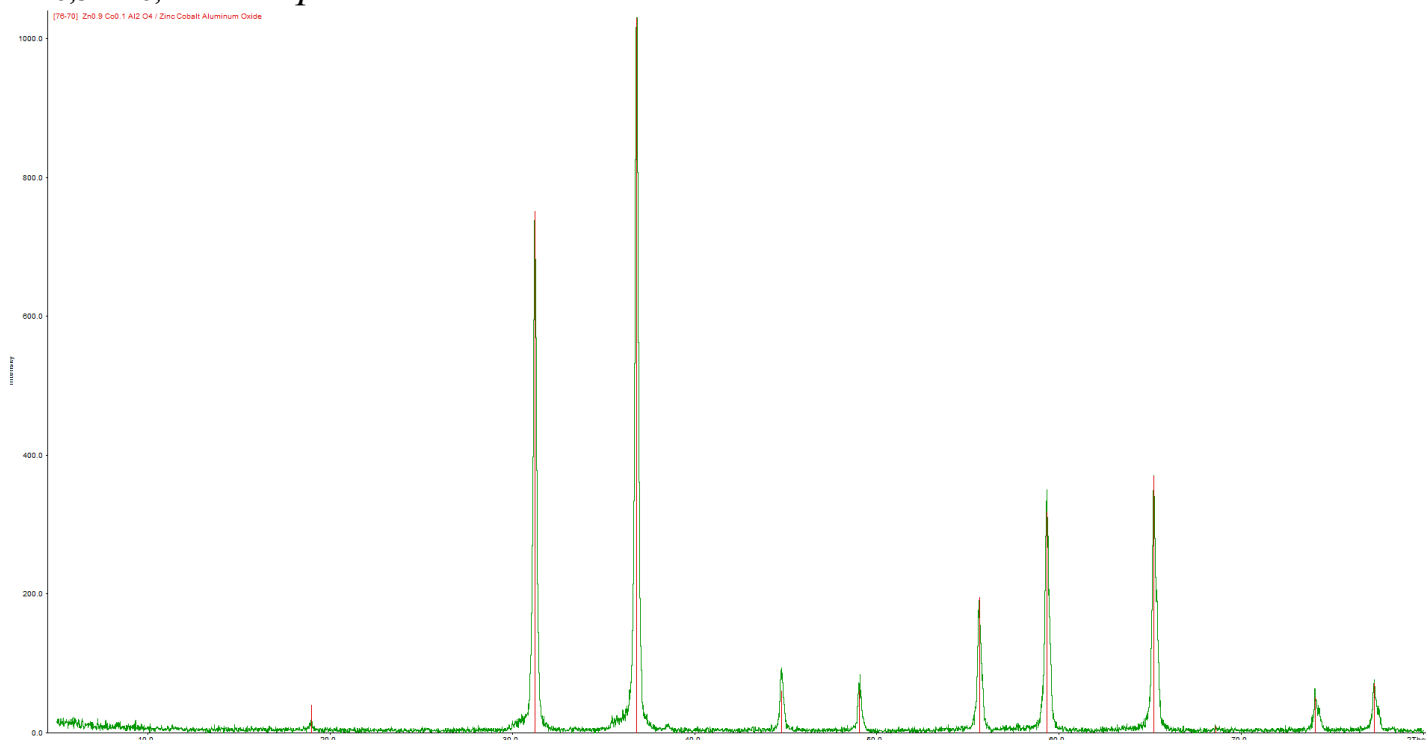
Пики шпинели данного состава находятся между пиками чистых ZnAl_2O_4 и CoAl_2O_4 . Они больше смещены сторону цинковой шпинели. Пики становятся все шире и ниже, что свидетельствует о замещении атомов цинка на атомы кобальта.

$\text{Zn}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ при 900°C



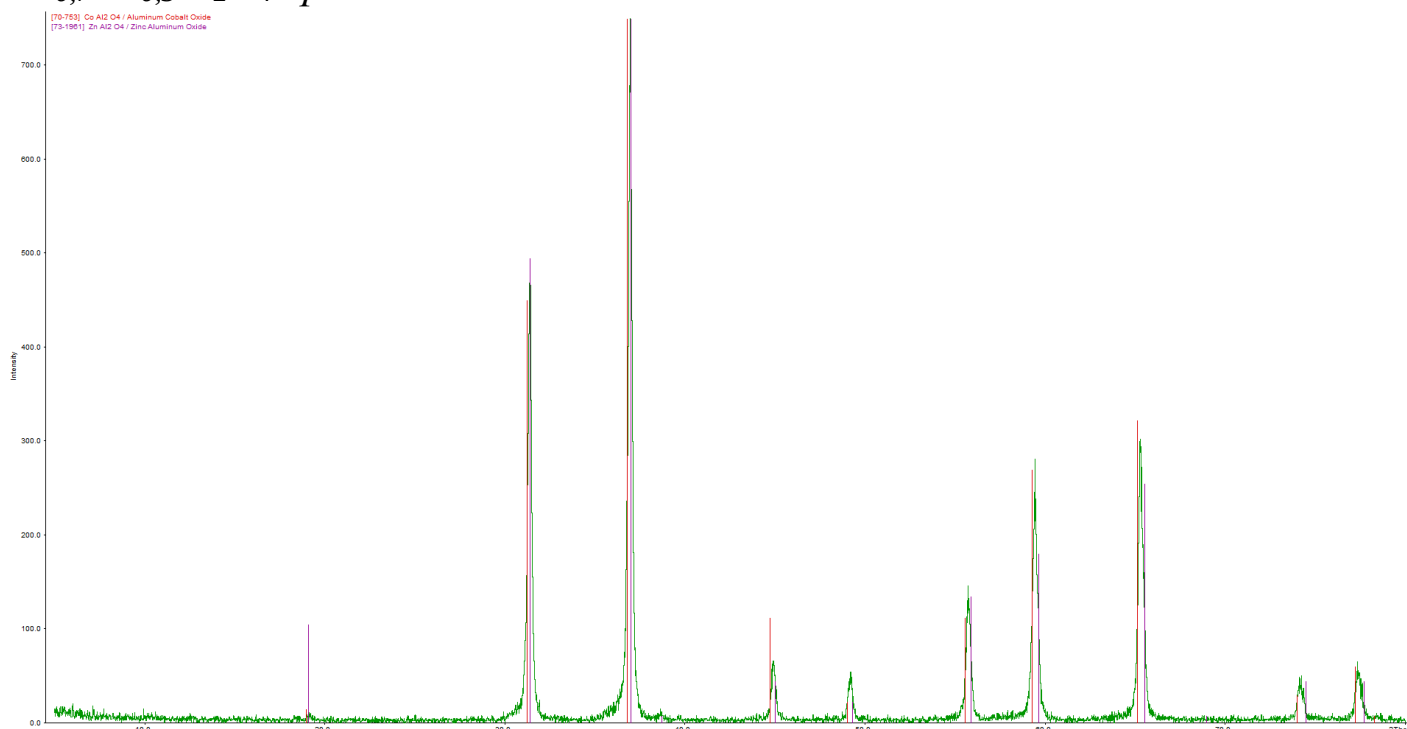
Пики шпинели данного состава практически совпадают с пиками чистой кобальтовой шпинели.

$\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ при 1200°C



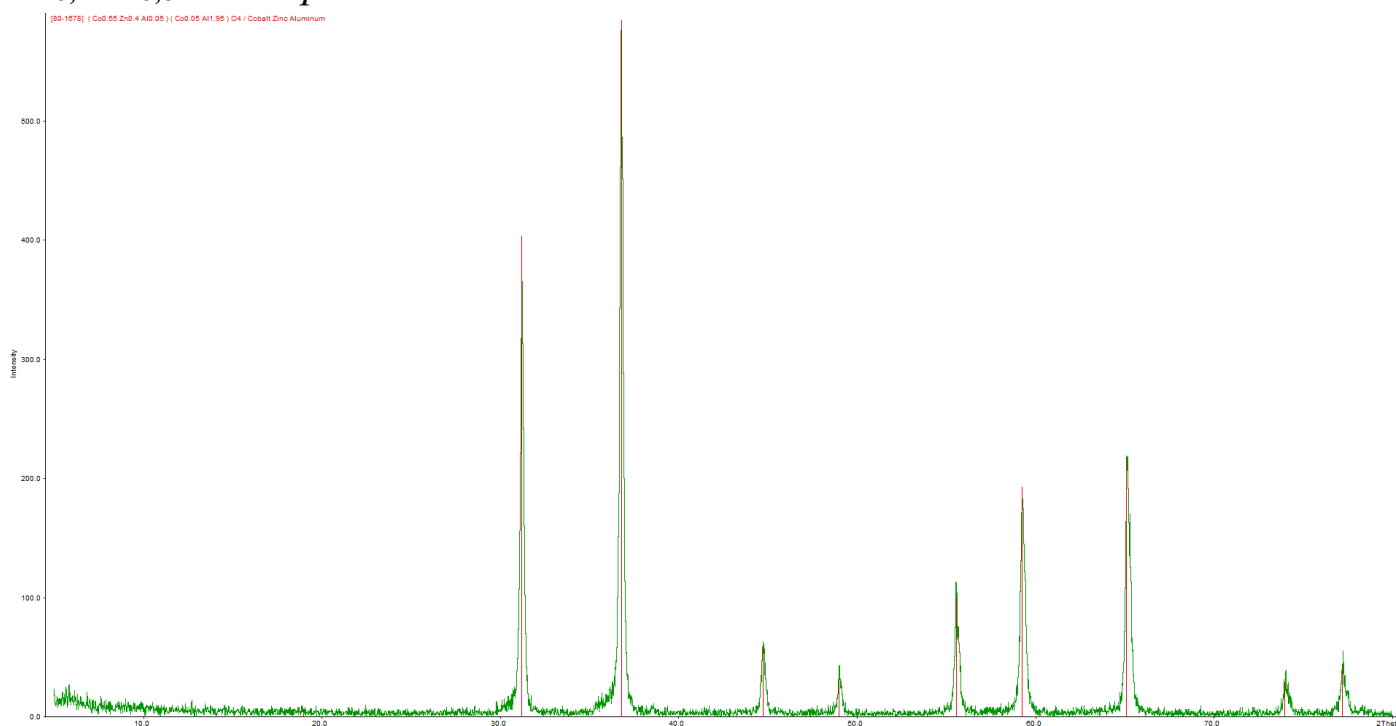
Можно наблюдать ту же самую картину, что у шпинели данного состава после обжига при 900°C. Однако пики стали длиннее и тоньше, так как шпинель спекалась сильнее и образовалось более “кристаллическое” вещество.

$Zn_{0,7}Co_{0,3}Al_2O_4$ при 1200°C



Аналогичная ситуация: пики данного состава находятся между пиками чистых цинковой и кобальтовой шпинели со сдвигом в сторону цинковой.

$Zn_{0,4}Co_{0,6}Al_2O_4$ при 1200°C



Система все так же однофазна, рентгенограмма полностью совпадает с эталонным составом $\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$.

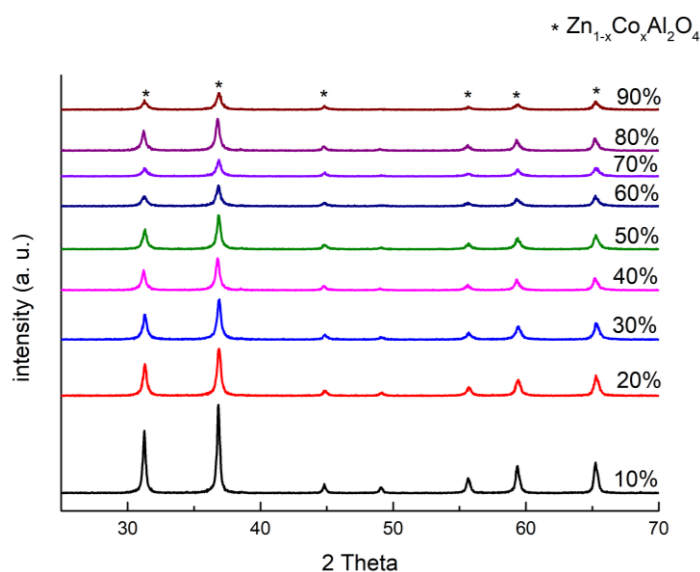


Рис. 19. рентгенограммы кобальтовой шпинели после отжига на 900°C

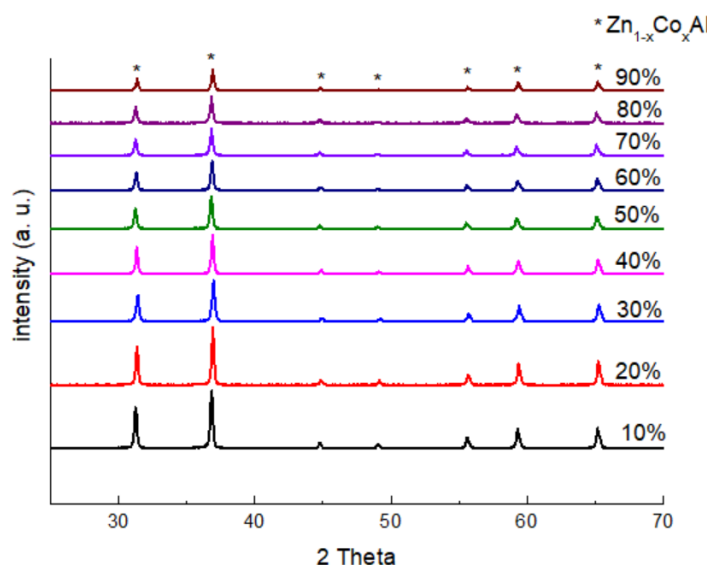


Рис. 20. рентгенограммы кобальтовой шпинели после отжига на 1200°C

Из данных графиков видно, что во всех случаях получилась однофазная система, при этом пики при обжиге на 1200°C имеют более высокую интенсивность. При увеличении содержания кобальта пики становятся шире, что говорит о несовершенстве кристаллов. Наблюдается увеличение сдвига пиков в сторону чистой кобальтовой шпинели.

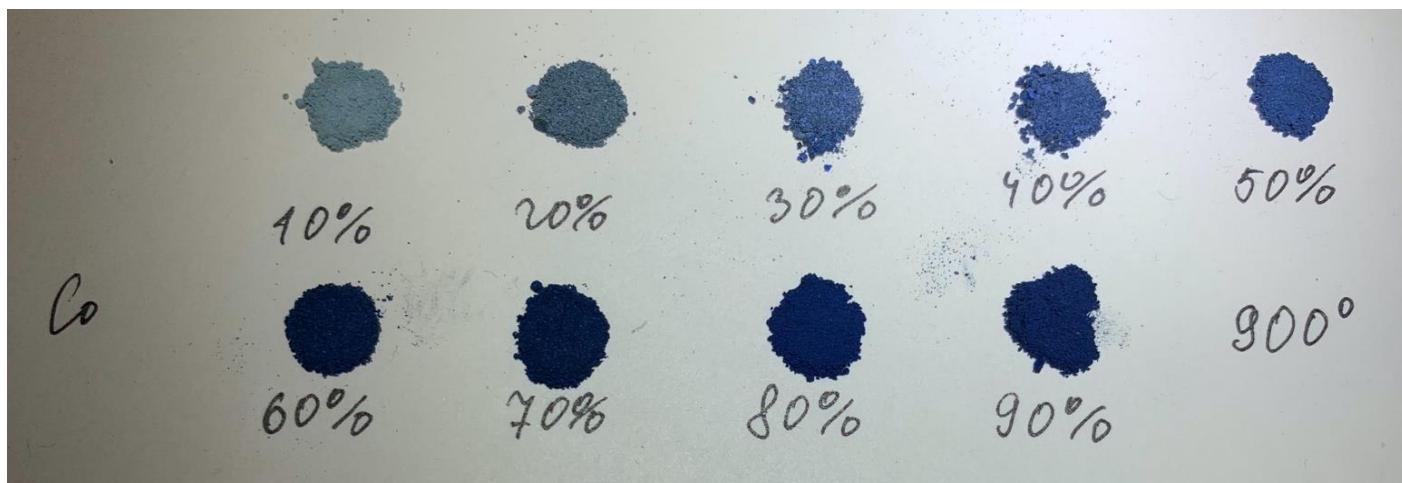


Рис. 21. изменение окраски образцов при $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ при 900°C

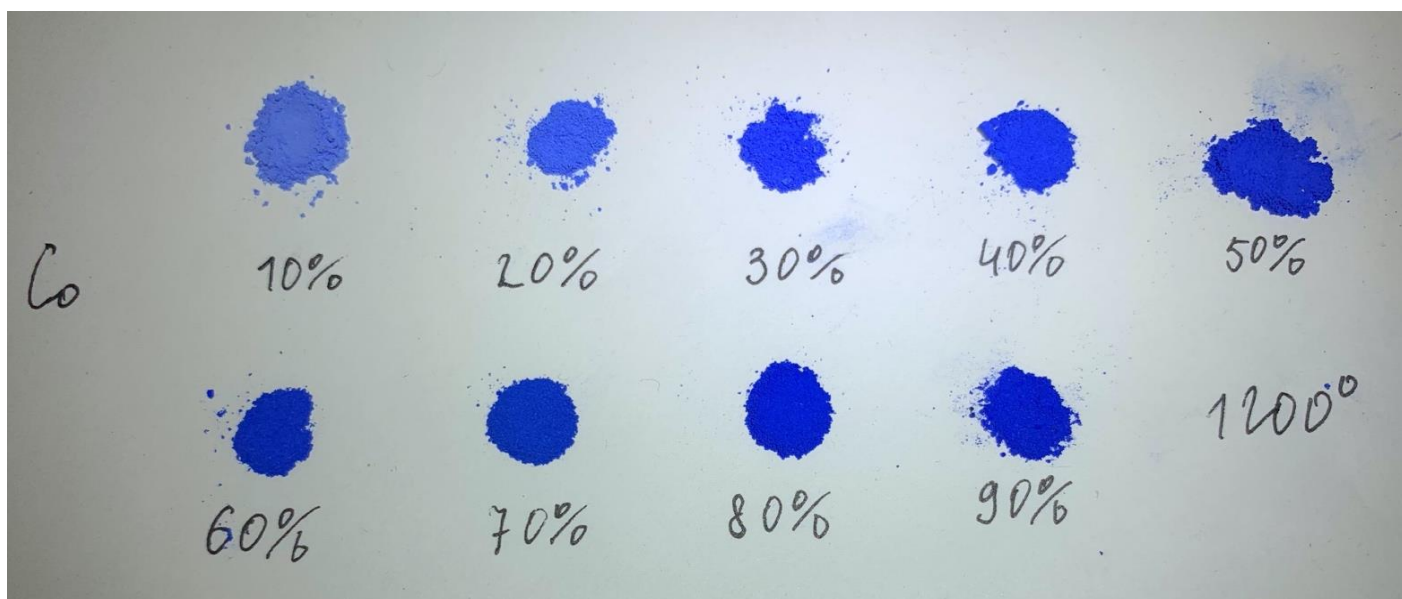


Рис. 22. изменение окраски образцов при $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ при 1200°C

Хорошо прослеживается увеличение насыщенности цвета при увеличении концентрации кобальта в шпинели. При этом вторая серия образцов имеет более яркий синий цвет.

Так как система однофазна, можно проверить выполнение закона Вегарда.

Co, %	a, Å
0	8,0848
10	8,0875
20	8,0951
30	8,097
40	8,0986
50	8,0973
60	8,1015
70	8,106
80	8,1075
90	8,1079
100	8,10664

Табл.6. параметры решетки для кобальтовой шпинели при 900°C

Co, %	a, Å
0	8,0848
10	8,0883
20	8,0872
30	8,0878
40	8,0912
50	8,0936
60	8,0921
70	8,0924
80	8,0973
90	8,09987
100	8,10664

Табл.7. параметры решетки для кобальтовой шпинели при 1200°C

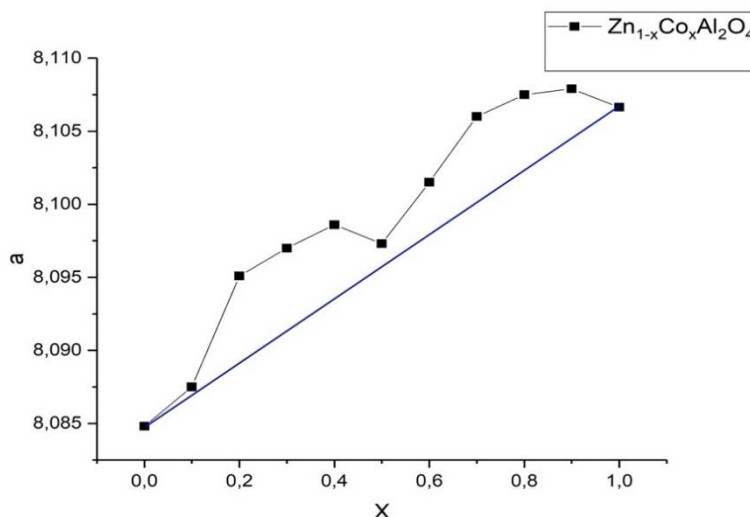


Рис. 23. иллюстрация к закону Вегарда для никелевой шпинели при 900°C

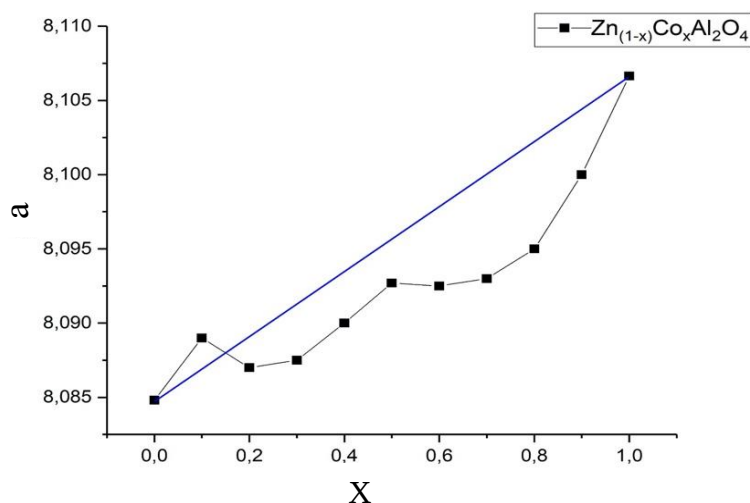


Рис. 24. иллюстрация к закону Вегарда для никелевой шпинели при 1200°C

Параметр элементарной ячейки становится больше с увеличением доли кобальта в шпинели. Это происходит из-за того, что радиус иона кобальта больше радиуса иона цинка (0,078 нм и 0,074 нм соответственно). Катионы кобальта заполняют тетраэдрические пустоты, образованные катионами цинка. Составы с равными содержаниями кобальта и цинка имеют провалы. Это может быть связано с тем, что при данной степени допирования катионы кобальта переходят из тетраэдрического положения в октаэдрическое.

Можно сказать, что закон Вегарда выполняется, так наблюдается практически линейное увеличение параметра кристаллической решетки в зависимости от состава.

Выводы

1. Были синтезированы шпинели состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ и система сложных оксидов ZnO-NiO.
2. Были приобретены навыки работы с программами WinXPow, Origin и обработки результатов анализов с ее помощью.
3. Мы установили, что при увеличении доли допирующего агента увеличивается интенсивность окраски.
4. Для всех исследованных составов был посчитан параметр элементарной ячейки и проверен закон Вегарда.

Благодарности

Благодарим **Ларионова Д.С.** и **Глазкову Я.С.** за помощь в проведении исследований.

Так же выражаем благодарность **Зимбовскому Д.** за терпение и помощь при работе в практикуме; **Рулеву А.**, **Насридиннову А.**, **Козлову Д.** за объяснение принципов работы с РФА.

Хотим поблагодарить старшекурсников, чьи работы помогли в подготовке к защите.

Отдельная благодарность **Филиппову Я.Ю.** за установку необходимых программ для анализа результатов.

Список используемой литературы

1. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2-х ч. Ч. 1 - Издательство «Мир», 1988 - с.558.
2. *Гринвуд Н.Н., Эрншо А.*// Химия элементов. В 2-х томах.; Издательство «Бином. Лаборатория знаний», 2014 - с.1277.
3. *Чаркин Д.О., Баранов Ф.И., Бердоносков П.С.*//Начало химического эксперимента / Под ред. Проф. А.В. Шевелькова. - 2008 - с.88.
4. *Третьяков Ю.Д.* Неорганическая химия. Том 3. Химия переходных элементов, кн.2 - М.: «Академия», 2007 - с.391.
5. *TANNER. В.К.* X-Ray Diffraction Topography - 1976 - p.188.
6. *Raymond C. Elton.* X-Ray Lasers - 1990 - p.302.
7. Отчеты студентов 1 курса ФНМ по задачам 10-ти недельного практикума.