

УДК 548.4

Т.Р. Татарчук, М.Р. Лясковська

## Кристалохімічні параметри шпінельних твердих розчинів системи $ZnAl_2O_4 - CoAl_2O_4$

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Синтезовано зразки твердих розчинів загальної формули  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  (де  $x = 0 - 2$  з кроком 0,2) гідрокарбонатним осадженням подвійних солей: цинкамонійного шеніту, алюмоамонійних та кобальт-амонійного шеніту. Розраховано кристалохімічні параметри шпінельних твердих розчинів: період чарунки  $a$ , аніонний параметр  $u$ , відхилення від ідеальної структури  $\delta$ , тетраедричні та октаедричні відстані  $\alpha$  і  $\beta$ , об'єм  $V$  і густину елементарної чарунки, кути між хімічними зв'язками  $\angle AOB$  і  $\angle BOB$ . Встановлено, що  $\beta$  не змінюється (0,1903),  $\alpha$  змінюється в межах 0,19688-0,19596 нм; параметр елементарної чарунки змінюється від 0,81059 до 0,80921 нм; аніонний параметр, який показує відхилення від ідеальної структури, змінюється від 0,3903 до 0,3898 нм;  $\delta$  змінюється в межах 0,0152-0,0148 нм, об'єм елементарної чарунки змінюється від 532,60 до 529,8 нм<sup>3</sup>; X-променева густина змінюється в межах 4,57-4,435 г/см<sup>3</sup>; кут тетраедричний катіон-оксиген-октаедричний катіон збільшується ( $\angle AOB = 119,7^\circ - 119,85^\circ$ ), а кут октаедричний катіон-оксиген-октаедричний катіон зменшується ( $\angle BOB = 97,3^\circ - 97,1^\circ$ ).

**Ключові слова:** цинк алюмінат, шпінель, співосадження, аніонний параметр.

T.R. Tatarchuk, M.R. Lyaskovska

## Crystalchemical Parameters of Spinel Solid Solutions in the $ZnAl_2O_4 - CoAl_2O_4$ System

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The samples of solid solutions  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  (where  $x = 0 - 2$  by step 0.2) was synthesized by co-precipitation method. Calculated crystal parameters of spinel solid solutions: cell parameter  $a$ , anion parameter  $u$ , the deviation from the ideal structure  $\delta$ , tetrahedral and octahedral distances  $\alpha$  and  $\beta$ , the volume  $V$  and density of the unit cell, the angles between chemical bonds AOB and the BOB. It is shown that  $\beta$  does not change (0,1903),  $\alpha$  varies from 0,19688 - 0,19596 nm; unit cell parameter changes from 0,81059 to 0,80921 nm; anionic parameter that indicates the deviation from the ideal structure varies from 0,3903 to 0,3898 nm;  $\delta$  varies 0,0152 - 0,0148 nm, the volume of the unit cell changes from 532,60 to 529,8 nm<sup>3</sup>; X-ray density varies from 4,57 - 4,435 g/cm<sup>3</sup>; angle tetrahedral cation-oxygen-octahedral cation increases ( $\angle AOB = 119,7^\circ - 119,85^\circ$ ), and the angle of the octahedral cation-oxygen-octahedral cation is decreases ( $\angle BOB = 97,3^\circ - 97,1^\circ$ ).

**Key words:** zinc aluminate, spinel, co-precipitation, anion parameter.

*Стаття постуила до редакції 12.10.2014; прийнята до друку 25.12.2014.*

### Вступ

Кобальт(II) алюмінатна шпінель,  $CoAl_2O_4$ , яку ще називають *тенарова синь*, є одним із найпоширеніших неорганічних пігментів. Фізико-хімічні особливості  $CoAl_2O_4$  (висока термічна і хімічна стабільність, висока стійкість до кислот, лугів, світла і різних атмосферних явищ) зумовили його широке застосування у різних галузях промисловості: виробництво кераміки, скла, пластмас,

фарб, паперу, гуми, кольорових телевізійних трубок тощо [1]. Синій колір блакитних кобальтвмісних неорганічних пігментів зумовлений розташованими у тетраедричних позиціях кубічної шпінельної структури катіонів  $Co^{2+}$ . Проте кобальт має низку недоліків, зокрема він дорогий та токсичний. Саме тому актуальними на сьогодні є дослідження, спрямовані на зниження вмісту кобальту у оксидних пігментах, що відобразиться не тільки на їх вартості, але й матиме екологічну

перспективу [2-10]. Але при цьому важливо зберегти колірні властивості отриманих пігментів.

**Метою даного дослідження** був синтез кобальтвмісних алюмінатів складу  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$ ) шляхом поступового введення катіонів кобальту(II) у кристалічну структуру шпінелі  $ZnAl_2O_4$ . Вибір матриці  $ZnAl_2O_4$  зумовлений безпечністю, нетоксичністю, високою термічною та хімічною стабільністю, а також економічною доцільністю [11-15].

## I. Система ZnO – CoO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

У системі ZnO – CoO існує твердий розчин кобальт(II) оксиду в цинк оксиді загальної формули  $Zn_{1-x}Co_xO$  – *риманова зелень*, яка використовується у якості барвника (малі значення  $x$ , рис. 1а) [16]. При значеннях  $x$ , близьких до 1, колір стає рожевим, а структура сполуки вже є твердим розчином цинк оксиду в кобальт(II) оксиді (рис. 1б). Оскільки ці сполуки мають різну кристалічну структуру, неперервний ряд твердих розчинів не утворюється, і при значеннях  $x$ , близьких до 0,5, існує суміш твердих розчинів на основі оксидів цинку та кобальту (II).

За умови що домішка  $x$  вносять не у оксид, а вже в шпінельну структуру цинк алюмінату, матимемо твердий розчин кобальт алюмінату в цинк алюмінаті, де атоми Кобальту(II) заміщують тетраедрично оточені атоми Цинку у шпінелі (рис. 2) [16].

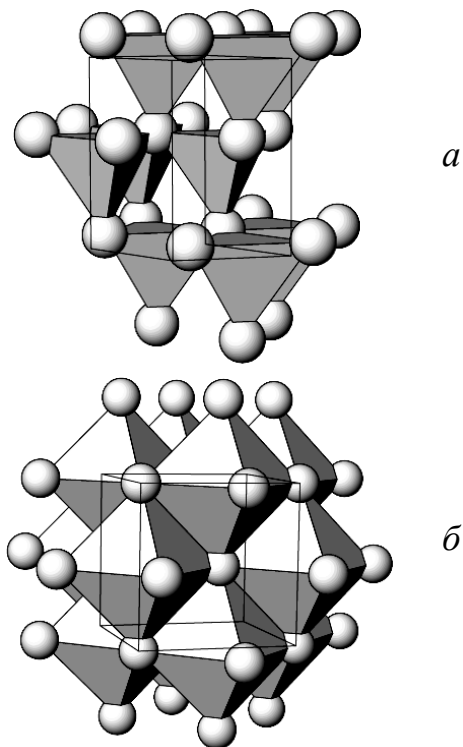


Рис. 1. Кристалічні структури ZnO (а) і CoO (б) (йони Цинку розміщені у центрах тетраедрів (а), Кобальту(II) – октаедрів (б), утворених атомами Оксигену).

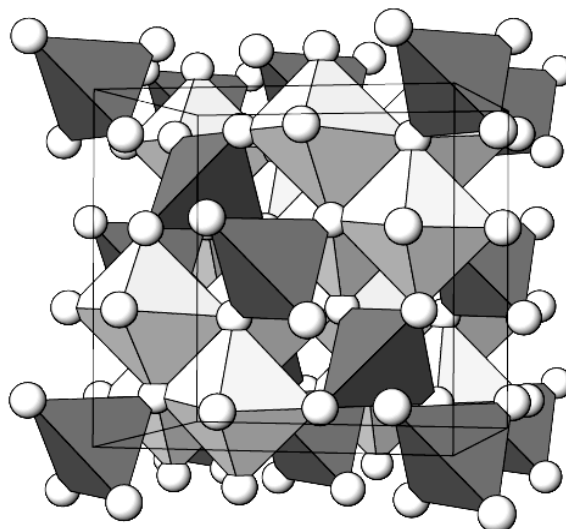
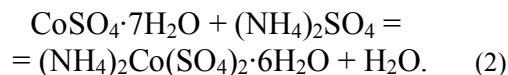
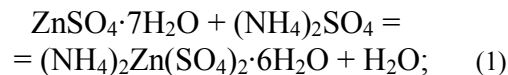


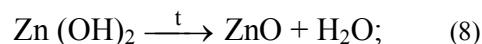
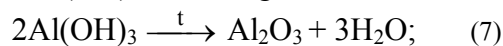
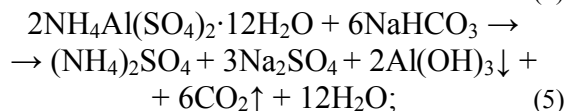
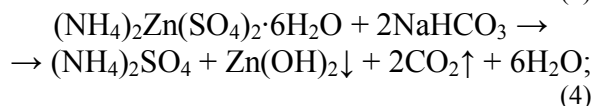
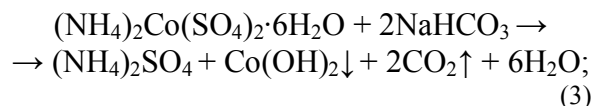
Рис. 2. Кристалічна структура шпінелі  $Me^{+2}Me_2^{+3}O_4$  (атоми  $Me^{+2}$  ( $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) знаходяться у центрах тетраедрів,  $Me^{+3}$  ( $Al^{3+}$ ) – у центрах октаедрів, утворених атомами Оксигену).

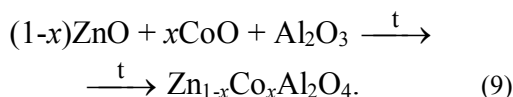
## II. Експериментальна частина

Синтез твердих розчинів складу  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$ ) здійснено методом гідрогенкарбонатного осадження із алюмоамонійних галунів, кобальтового  $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  та цинкового  $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  шенітів, які отримували за реакціями (1) та (2) за методикою [16]:



Хімічну гомогенізацію проводили методом гідрогенкарбонатного осадження за допомогою  $NaHCO_3$ . Отримані гідроксиди промивали до повного видалення йонів  $CO_3^{2-}$  та  $SO_4^{2-}$  (негативна проба на барій нітрат), висушували та спікали в муфельній печі за температури 1223 K на протязі 4 год. Згадані хімічні процеси описують хімічними рівняннями (3)-(9):





Для характеристики кристалічної структури отриманих твердих розчинів  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$  проведено розрахунок наступних кристалохімічних параметрів: елементарної чарунки ( $a$ ); аніонного ( $u$ ); тетраедричних і октаедричних відстаней ( $\alpha$  і  $\beta$  відповідно); кутів хімічного зв'язку ( $\angle \text{AOB}$  і  $\angle \text{BOB}$ ); об'єму елементарної чарунки ( $V$ ); X-променевої густини ( $\rho_{\text{XRD}}$ ) тощо.

Величини  $a$  та  $\beta$  розраховують у відповідності до методики розрахунку йонно-атомних відстаней з урахуванням координації катyonів та аніонів [17] за рівняннями (10) – (11):

$$\alpha = \frac{\sum n_i \alpha_i}{\sum n_i}; \quad (10)$$

$$\beta = \frac{\sum n_i \beta_i}{\sum n_i}, \quad (11)$$

де  $n_i$  – мольна частка  $i$ -того катyonу в тетра- чи октапозиції;

$\alpha_i$  і  $\beta_i$  – йонно-атомні відстані  $i$ -того катyonу;

$\sum n_i=1$  для тетраедричних позицій шпінелі;

$\sum n_i=2$  для октаедричних позицій шпінелі.

Параметр елементарної чарунки шпінельних зразків розраховують за формулою (12):

$$a = 1,5396\alpha + 2,6667\beta. \quad (12)$$

Аніонний параметр  $u$  розраховують за формулою (13):

$$U = \frac{\alpha}{a\sqrt{3}} + 0,25. \quad (13)$$

Для реальної структури вноситься поправка  $\delta$ :

$$U = \frac{3}{8} + \delta, \quad (14)$$

Об'єм елементарної кубічної чарунки зразків розраховували за формулою (15):

$$V = a^3. \quad (15)$$

X-проміневу густину  $[\text{кг}/\text{м}^3]$  розраховували за формулою:

$$\rho_{\text{XRD}} = \frac{Z \cdot M}{N_a \cdot a^3}, \quad (16)$$

де  $Z$  – число формульних одиниць (для оксидних сполук з кубічною шпінельною структурою  $Z = 8$ );

$M$  – молекулярна маса зразка,  $\text{кг}/\text{моль}$ ;

$N_a$  – стала Авогадро,  $6,023 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ;

$a$  – параметр чарунки,  $\text{нм}$ .

Кути між хімічними зв'язками  $\text{AOB}$  і  $\text{BOB}$ , де  $A$  – йон у тетраедричній позиції;  $B$  – йон в октаедричній позиції;  $O$  – Оксиген, обчислювали за формулами (17) – (18):

$$\angle \text{AOB} = -355,6452 \cdot u + 258,4879; \quad (17)$$

$$\angle \text{BOB} = 482,2581 \cdot u - 90,8952. \quad (18)$$

### III. Результати та обговорення

Методом гідрогенкарбонатного осадження синтезовано 6 зразків складу  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $x = 0 - 1$ , з кроком 0,2), хімічний склад яких та кристалохімічний розподіл катyonів у шпінельній структурі наведено у табл. 1.

Залежність розрахованих кристалохімічних параметрів системи  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  від хімічного складу синтезованих шпінельних пігментів наведено на рис. 3-7.

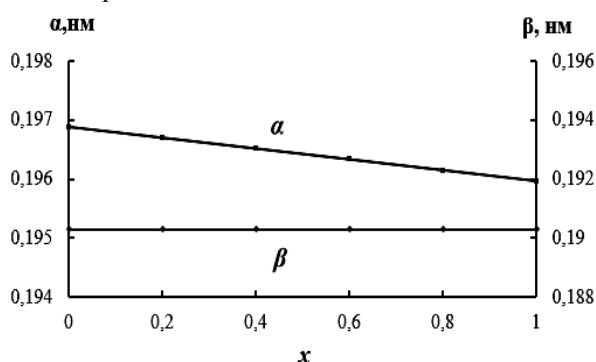


Рис. 3. Тетраедричні ( $\alpha$ ) та октаедричні ( $\beta$ ) йонно-атомні відстані шпінелей залежно від вмісту  $\text{Co}^{2+}$ .

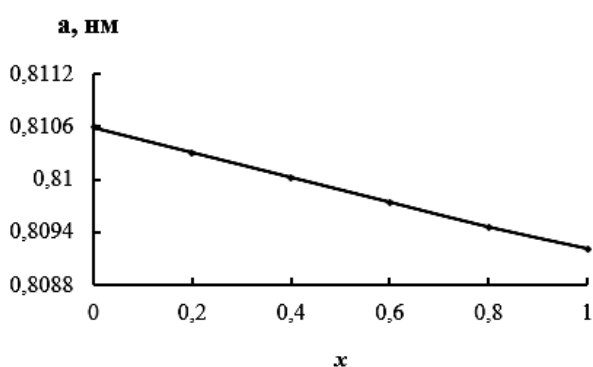


Рис. 4. Залежність параметру елементарної чарунки від вмісту  $\text{Co}^{2+}$ .

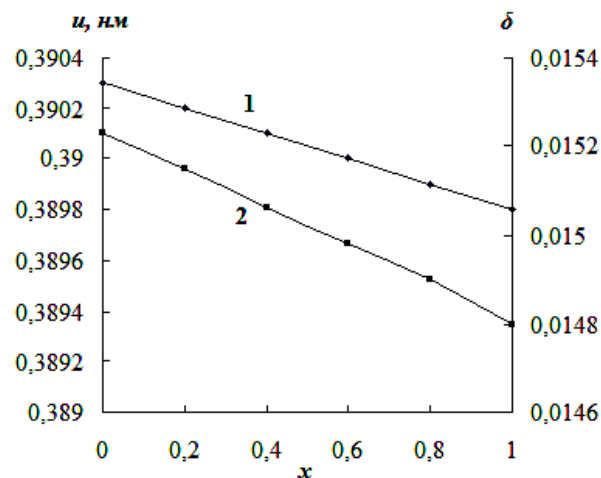


Рис. 5. Залежність аніонного параметру ( $u$ ) та відхилення ( $\delta$ ) від хімічного складу твердого розчину  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ : 1 –  $u$ ; 2 –  $\delta$ .

Таблиця 1

Кристалохімічний розподіл іонів у твердих шпінельних розчинах  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Вміст $Co^{2+}$ , $x$	Молекулярна формула зразка	Теоретичний розподіл катіонів
0,0	$ZnAl_2O_4$	$(Zn^{+2})_A [Al_2^{+3}]_B (O_4^{-2})_O$
0,2	$Zn_{0,8}Co_{0,2}Al_2O_4$	$(Zn_{0,8}^{+2}Co_{0,2}^{+2})_A [Al_2^{+3}]_B (O_4^{-2})_O$
0,4	$Zn_{0,6}Co_{0,4}Al_2O_4$	$(Zn_{0,6}^{+2}Co_{0,4}^{+2})_A [Al_2^{+3}]_B (O_4^{-2})_O$
0,6	$Zn_{0,4}Co_{0,6}Al_2O_4$	$(Zn_{0,4}^{+2}Co_{0,6}^{+2})_A [Al_2^{+3}]_B (O_4^{-2})_O$
0,8	$Zn_{0,2}Co_{0,8}Al_2O_4$	$(Zn_{0,2}^{+2}Co_{0,8}^{+2})_A [Al_2^{+3}]_B (O_4^{-2})_O$
1,0	$CoAl_2O_4$	$(Co^{+2})_A [Al_2^{+3}]_B (O_4^{-2})_O$

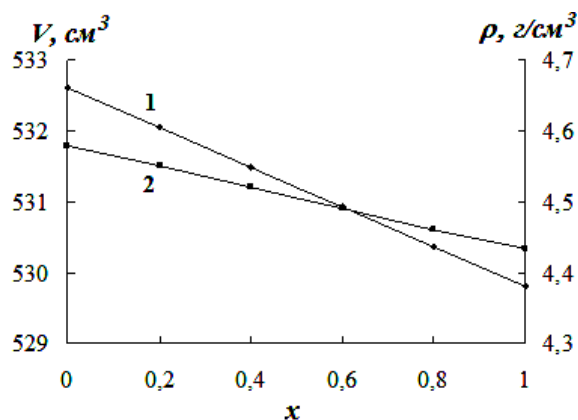


Рис. 6. Залежність об'єму елементарної чарунки ( $V$ ) та X-променевої густини ( $\rho_{XRD}$ ) твердих розчинів  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  від вмісту  $Co^{2+}$  ( $x$ ): 1 –  $V$ ; 2 –  $\rho_{XRD}$ .

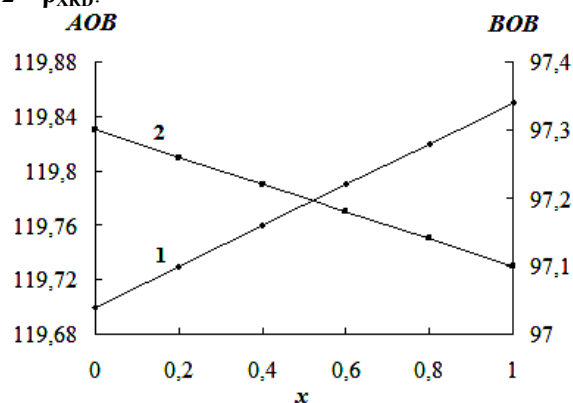


Рис. 7. Кути між хімічними зв'язками в шпінельних твердих розчинах (А – тетраедричний катіон, В – октаедричний катіон, О – Оксиген): 1 –  $\angle AOB$ ; 2 –  $\angle BOB$ .

З рис. 3 видно, що тетраедрична відстань  $a$  зменшується від зростання вмісту  $Co^{2+}$ , оскільки відбувається заміщення тетраедричних іонів  $Zn^{2+}$  ( $r=0,074$  нм) іонами кобальту(II) меншого розміру ( $r=0,072$  нм). Октаедрична відстань  $\beta$  не змінюється (рис. 3).

Параметр  $a$  зменшується лінійно зі збільшенням вмісту  $Co^{2+}$  (у межах від 0,81059 до 0,80921 нм)

(рис. 4). Аналізуючи ці дані, можна зробити висновок, що параметр елементарної чарунки, головним чином, залежить від тетраедричної відстані.

Зі збільшенням кількості йону  $Co^{2+}$  у структурі цинк алюмінату аніонний параметр  $u$ , так як і  $\delta$ , зменшується;  $u$  змінюється в межах 0,3903-0,3898 нм, а  $\delta$  змінюється в межах 0,0152-0,0148 нм (рис. 5).

Об'єм кубічної елементарної чарунки шпінелі змінюється в межах 0,5326-0,5298 нм<sup>3</sup>. X-промінева густина синтезованих зразків зменшується зі збільшенням вмісту  $Co^{2+}$  ( $\rho_{XRD}$  змінюється в межах 4570-4435 кг/м<sup>3</sup>) (рис. 6).

З рис. 7 видно, що із зміною хімічного складу алюмінатів при збільшенні вмісту йонів кобальту(II) кут тетраедричний катіон-Оксиген-октаедричний катіон збільшується ( $\angle AOB = 119,7^\circ - 119,85^\circ$ ), а кут октаедричний катіон-Оксиген-октаедричний катіон – зменшується ( $\angle BOB = 97,3^\circ - 97,1^\circ$ ). Це впливає не тільки на оптичні, але й на хімічні властивості алюмінатів, зокрема їх реакційну здатність та каталітичну активність.

## Висновки

1. Методом гідрогенкарбонатного співосадження отримано серію шпінельних алюмінатів загального складу  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  (де  $x=0-1$  з кроком 0,2).

2. Кристалохімічні параметри системи  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  розраховано за методом Пуа із врахуванням йонно-атомних відстаней катіонів у оксидних шпінелях у залежності від їх координаційного числа (4 або 6).

3. Отримано значення параметра чарунки ( $a$ ), тетра- ( $\alpha$ ) та октаедричних ( $\beta$ ) відстаней, аніонного параметру ( $u$ ), розраховано об'єм ( $V$ ) і густину ( $\rho$ ) елементарної чарунки, а також кути між хімічними зв'язками AOB, BOB для твердих розчинів кобальт-цинкових алюмінатів.

4. Наведені кристалохімічні параметри є важливими для прогнозування хімічних, електричних та оптичних властивостей у системі  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ .

### Література

1. G. Bauxaum, Industrial inorganic pigments (VCH, Weinheim, Germany, 1993).
2. W. Li, J. Li, J. Guo, Journal of the European Ceramic Society, 23, 2289 (2003).
3. P. Thormhlen, E. Fridell, N. Cruise, M. Skoglundh, A. Palmqvist, Environmental 31 (1), 12 (2001).
4. D.M.A. Melo, J.D. Cunha, J.D.G. Fernandes, M.I. Bernardi, M.A.F. Melo, A.E. Martinelli, Material Research Bulletin, 38 (1559), 64 (2003).
5. D. Visinescu, C. Paraschiv, A. Ianculescu, B. Jurca, Bogdan Vasile, O. Carp, Original Research Article Dyes and Pigments, 87 (2), 125 (2010).
6. X. Wei, D. Chen, Materials Letters, 60 (6), 823 (2006).
7. M. Zawadzki, Solid State Sciences, 8 (1), 14 (2006).
8. C.-C. Yang, S.-Y. Chen, S.-Y. Cheng, Powder Technology, 148 (1), 3 (2004).
9. S. Menon, B. Dhabekar, E.A. Raja, S.P. More, T.K. Gundu Rao, R.K. Kher, Journal of Luminescence, 128 (10), 1673 (2008).
10. M. Zawadzki, W. Staszak, F.E. López-Suárez, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, Applied Catalysis A: General, 371 (1-2), 92 (2009).
11. N.J. van der Laag, M.D. Snel, P.C.M.M. Magusin, G. de With, Journal of the European Ceramic Society, 24 (8), 2417 (2004).
12. M. Valenzuela, J.-P. Jacobs, P. Bosch, S. Reijne, B. Zapata, H. Brongersma, Applied Catalysis A: General, 148 (2), 315 (1997).
13. R.K. Sharma, R. Ghose, Ceramics International, 40 (2), 3209 (2014).
14. F.M. Stringhini, E.L. Foletto, D. Sallet, D.A. Bertuol, O. Chiavone-Filho, C.A. Oller do Nascimento, Journal of Alloys and Compounds, 588, 305 (2014).
15. D. Visinescu, C. Paraschiv, A. Ianculescu, B. Jurca, B. Vasile, O. Carp, Dyes and Pigments, 87 (2), 125 (2010).
16. Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносков, Начала химического эксперимента (Москва, 2007).
17. С.С. Лисняк, М.П. Матківський, І.Й. Перкатюк, Укр. хим. журн., 69 (8), 88 (2003).

**Татарчук Тетяна Романівна** – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Лясковська Марія Романівна** – студентка 4 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.