

NiFe₂O₄-ZnFe₂O₄ 尖晶石 固溶体中的离子占位*

李建平

吴卫芳

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100080)

主题词 NiFe₂O₄-ZnFe₂O₄ 尖晶石 晶胞参数 离子占位

摘要 在 1×10^5 Pa, 1400 °C 条件下实验合成了不同成分的 Ni_(1-x)Zn_xFe₂O₄ 尖晶石, 并将部分尖晶石在 1100 °C 和 1610 °C 条件下重新平衡。采用粉晶 X 射线衍射法测定了尖晶石的晶胞参数。将实测的尖晶石晶胞参数与理论计算值进行对比, 结果发现, 在温度小于 1400 °C 时, Ni_(1-x)Zn_xFe₂O₄ 尖晶石中的四面体主要由 Zn²⁺、Fe³⁺ 占据, 而八面体主要由 Ni²⁺、Fe³⁺ 占据; 但至少当温度高于 1610 °C 时, Ni_(1-x)Zn_xFe₂O₄ 尖晶石中离子似乎呈随机分布。

尖晶石(AB₂O₄)固溶体中离子的择位一直是矿物学家极为关注的问题之一, 因为离子的占位影响着尖晶石矿物的电性、磁性和热化学性质^[1-4], 而这些性质对解释尖晶石在其中占有一席之地地幔的物理-化学性质等具有重要意义。

据尖晶石中二价离子(A)和三价离子(B)在四面体和八面体中的占位情况, 可分为正尖晶石和反尖晶石。在正尖晶石(A[B₂]O₄)中, 二价离子(A)占据四面体位置, 三价离子(B)占据八面体位置; 而在反尖晶石(B[AB]O₄)中, 三价离子(B)占据四面体位置, 空下的八面体由二价离子(A)充填。尖晶石中的离子择位主要受控于平衡温度和化学成分, 其中过渡金属离子在尖晶石中的择位主要受其晶体场稳定能制约。一般情况下, 2₃尖晶石(2指A, 为二价过渡金属离子, 3指B, 为三价过渡金属离子)类型可以据二价离子和三价离子分别在八面体和四面体之间的晶体场稳定能差异大小判别, 即当二价离子在八面体和四面体之间的晶体场稳定能差大于三价离子在相应位置间的晶体场稳定能差时, 尖晶石为反尖晶石, 反之为正尖晶石。据此原理, 结合 Burns^[5]的晶体场稳定能数据, 可从理论上预测尖晶石的类型如表1所

表1 2₃尖晶石(AB₂O₄)类型的理论预测

Table 1 Theoretical prediction of spinel type for 2₃ AB₂O₄

A	B				
	V	Cr	Mn	Fe	Ga
Zn	N	N	N	N	N
Mn	N	N		I	N
Fe	N	N	I		
Co		N		I	
Ni		N		I	I
Cu		N		I	

注: N 为正尖晶石(Normal spinel), I 为反尖晶石(Inverse spinel)

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 49502023)。

第一作者简介 李建平, 男, 1965年8月出生, 研究员, 主要从事矿物及岩石地球化学研究。

收稿日期 1999-09-28, 改回日期 2000-03-16

示。

由于 Fe³⁺ 在四面体和八面体中的晶体场稳定能都为 0, 该离子在两位置之间的晶体场稳定能差自然亦为 0, 而除 Zn²⁺ 外的其他过渡金属二价离子在八面体和四面体中的晶体场稳定能差都大于 0, 因此, 在 AFe₂O₄ 尖晶石系列中, 除 ZnFe₂O₄ 外, 其他均为反尖晶石。至于 Zn²⁺, 虽然它在八面体和四面体中的晶体场稳定能差亦为 0, 但它在四面体中易形成 sp³ 共价键而强烈选择四面体^[3, 6-7], 故 ZnFe₂O₄ 为正尖晶石。在所有二价过渡金属离子中, Ni²⁺ 在八面体和四面体之间的晶体场稳定能差异最大。因此, 在 AFe₂O₄ 尖晶石系列中, NiFe₂O₄-ZnFe₂O₄ 尖晶石固溶体的两端员应为最大程度的反尖晶石和最大程度的正尖晶石。在理论上, (Ni, Zn)Fe₂O₄ 尖晶石中 Ni/Zn 离子在四面体和八面体之间的占位不应有变化。但实际情况如何? 它是否随温度变化而变化? 这是本文试图通过实验想验证的问题。

1 实验过程

1.1 NiFe₂O₄-ZnFe₂O₄ 尖晶石的合成

实验的起始成分由高纯度的 NiO、ZnO 和 Fe₂O₃ 氧化物混合而成。各氧化物的质量比例据 Ni_(1-x)Zn_xFe₂O₄ 尖晶石的化学计量确定。在混合前将 NiO 和 Fe₂O₃ 置于 1000 °C 的炉内加热 12 h, 使其中的 H₂O、CO₂ 等挥发分完全去除; 由于常温下 ZnO 不易与 CO₂ 结合形成 ZnCO₃, 而高温下于空气中加热 ZnO 有可能使其氧化, 因此只在 120 °C 温度下将 ZnO 干燥。将混合物用玛瑙研钵在丙酮中进行 1~2 h 研磨达到均匀, 然后置于温度为 120 °C 的炉内加热脱水、脱气。实验样品通过特制圆筒装置被压制成为直径为 1 cm、高 1~2 cm 的圆柱体, 这样可增加常压下反应物之间的接触而有利于反应的进行。为避免样品中的 Fe³⁺ 与 Pt 反应形成合金, 用来放置样品的金属铂丝框架在实验前放在 Fe 粉中高温煅烧而达 Fe 饱和。实验在垂直式的常压高温炉中完成。温度用 WRe₅~WRe₂₆ 热电偶测定, 且变化控制在 ±1 °C。

尖晶石的合成条件为 1400 °C、1 × 10⁵ Pa, 实验时间为 24 h。在水中快速淬火的实验产物经粉晶 X 射线衍射和光学显微镜的检查未发现有其他氧化物残留存在, 全部为单晶尖晶石。将该合成的部分尖晶石又分别在 1610 °C 和 1100 °C 条件下分别经 8 h 和 168 h 的再平衡, 然后在液态氮中快速淬火, 以寻求其晶胞参数及离子占位随温度的变化。所有尖晶石的合成均在法国 Blaise Pascal 大学地球科学系完成。

1.2 晶胞参数的测定

由于在常压下干燥体系中合成的矿物晶体颗粒较小, 无法采用单晶 X 射线法测得尖晶石的晶胞参数。因此, 在本研究中尖晶石的晶胞参数亦是通过对最小二乘法(least-squares refinement)对其粉晶 X 射线衍射数据进行计算而得。因为实验产物为单一立方尖晶石, 其晶胞参数不具多向异性, 无衍射峰重叠等问题, 因此, 这种方法测得的尖晶石晶胞参数具有较高的精确度和准确度。粉晶 X 射线测定在法国 Blaise Pascal 大学地球科学系完成, 使用射线为 CuK α (λ = 0.154056 nm)。内部标准物质为单晶硅(a₀ = 0.357 nm), 衍射角范围为 θ = 15~100°, 速度为 1°/5 min。

2 离子占位的理论计算

尖晶石的晶胞参数测定结果列于表 2, 并示于图 1。由于实验条件(空气中)保证了尖晶

石中的 Fe 全为 Fe^{3+} , 所以可以通过不断设定尖晶石中的 $\text{Zn}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ 离子占位情况来计算不同成分尖晶石的晶胞参数, 使之与实测晶胞参数相吻合, 从而确证晶体内的离子占位情况。计算原理参见 Hill 等^[8], 具体方法步骤如下:

(1) 据假定的离子占位情况, 按下式计算 $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 尖晶石中四面体和八面体的平均阳离子半径 (R_t, R_o)

$$R_t = x r_{t, \text{Ni}^{2+}} + y r_{t, \text{Zn}^{2+}} + z r_{t, \text{Fe}^{2+}} \quad (1)$$

$$R_o = (m r_{o, \text{Ni}^{2+}} + n r_{o, \text{Zn}^{2+}} + p r_{o, \text{Fe}^{3+}}) / 2 \quad (2)$$

其中 x, y, z, m, n, p 分别代表在四面体和八面体中的相应离子数, r 为相应离子在相应位置的有效离子半径, t, o 分别代表四面体和八面体。

表 2 实测和理论计算的尖晶石晶胞参数 a_0 (nm)

Table 2 Measured and theoretically calculated lattice parameter a_0 (nm) of spinel

Zn / (Zn + Ni)	1100 °C		1400 °C		1610 °C	
	实测值	实测值	理论计算值(1)	实测值	理论计算值(2)	
0		0.8339*	0.8337		0.8352	
0.1	0.8352(7)	0.8350(9)	0.8348	0.8342(10)	0.8358	
0.2		0.8359(6)	0.8358		0.8363	
0.3	0.8371(3)	0.8370(2)	0.8368	0.8357(8)	0.8368	
0.4		0.8383(6)	0.8378		0.8374	
0.5	0.8394(2)	0.8390(3)	0.8389	0.8371(8)	0.8379	
0.6		0.8403(5)	0.8399		0.8384	
0.7	0.8412(2)	0.8411(4)	0.8409	0.8390(9)	0.8390	
0.8		0.8420(3)	0.8419		0.8392	
0.9	0.8434(5)	0.8434(6)	0.8428	0.8392(9)	0.8397	
1.0		0.8440*	0.8438		0.8408	

注: * 取自 Carvalho et al.^[9] (合成温度为 1380 ± 50 °C); 理论计算值(1)为 $[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Zn}_x][\text{Fe}_{(1+x)}\text{Ni}_{(1-x)}]\text{O}_4$ 尖晶石的晶胞参数; 理论计算值(2)为 $[\text{Fe}_{2/3}\text{Zn}_{x/3}\text{Ni}_{(1-x)/3}][\text{Fe}_{4/3}\text{Zn}_{2x/3}\text{Ni}_{2(1-x)/3}]\text{O}_4$ 尖晶石的晶胞参数; (): 括号中的数据代表 2 个标准方差。

(2) 按下式计算四面体和八面体中阳离子—氧离子之间的平均距离

$$d_{t-o} = R_t + r_{\text{O}^{2-}} \quad (3)$$

$$d_{m-o} = R_o + r_{\text{O}^{2-}} \quad (4)$$

其中, $r_{\text{O}^{2-}}$ 为氧(O^{2-})的有效离子半径。

(3) 按下式计算尖晶石的晶胞参数

$$a_{\text{计算}} = \frac{2(d_{m-o}^2 - d_{t-o}^2)}{\sqrt{\frac{25}{48}d_{t+}^2 + \frac{11}{16}(d_{m-o}^2 - d_{t-o}^2) - \frac{5}{\sqrt{48}}(d_{t-o})}}$$

经过不同离子的占位假定和晶胞参数计算, 发现在 1100 °C 和 1400 °C 条件下, 当四面体由 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 占据、八面体由 Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 占据时, 理论计算值与实测值在误差范围内完

表 3 Zn²⁺、Ni²⁺、Fe³⁺ 和 O²⁻ 在四面体和八面体中的有效离子半径 (nm)

Table 3 Effective ionic radii (nm) of Zn²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺ and O²⁻ in tetrahedra and octahedra

离子	四面体		八面体	
	Shannon ^[10]	O' Neill 等 ^[3]	Shannon ^[10]	O' Neill 等 ^[3]
Zn ²⁺	0.060	0.058	0.074	0.073
Ni ²⁺	0.055	0.0565	0.069	0.069
Fe ³⁺	0.049	0.0485	0.0645	0.0645
O ²⁻	0.138		0.138	

全吻合,其结果如图 1a 所示。但在 1610 °C 条件下,只有假定 Zn²⁺、Ni²⁺ 和 Fe³⁺ 在四面体和八面体中呈随机分布,即在四面体和八面体内各离子分别以 1/3 和 2/3 的比例分配时,得到的理论计算结果才与实测值最为吻合,如图 1b 所示。在上述计算中,除四面体中的 Zn²⁺ 和 Fe³⁺ 离子半径取自 Shannon^[10] 外,其余都取自 O' Neill 等^[3]。通过反复的假定、计算发现,O' Neill 等^[3] 校正的四面体中 Zn²⁺ 离子半径(0.058 nm)和 Fe³⁺ 离子半径(0.0485 nm)过小,用其计算的尖晶石晶胞参数无法与实测值吻合(图 1)。这意味着 Shannon^[10] 求得的 Zn²⁺ 离子半径(0.060 nm)和 Fe³⁺ 离子半径(0.0485 nm)应更为准确。

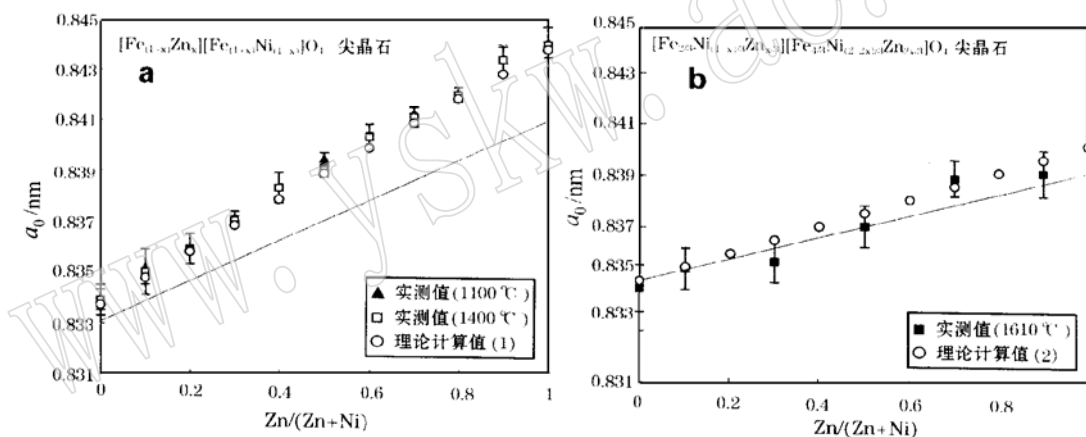


图 1 不同温度下平衡的 Ni_(1-x)Zn_xFe₂O₄ 尖晶石实测晶胞参数及其理论计算值

Fig. 1 The measured and theoretically calculated lattice parameters of Ni_(1-x)Zn_xFe₂O₄ spinels equilibrated at different temperatures

图(a)和(b)中尖晶石的理论晶胞参数通过假定其占位分别为[Fe_(1-x)Zn_x][Ni_(1-x)Fe_(1+x)]O₄和[Fe_{2/3}Ni_{(1-x)/3}Zn_{x/3}][Fe_{4/3}Ni_{2(1-x)/3}Zn_{2x/3}]O₄而计算的;实测晶胞参数的误差为 2 个标准方差;图中直线代表由 O' Neill 等^[3]的离子半径计算的相应晶胞参数变化

3 尖晶石中 Fe³⁺ 离子占位的穆斯堡尔谱测定

上述方法为众多研究所应用,且证明其结果与其他方法完全吻合,如通过该方法计算的 Fe³⁺ 在四面体-八面体之间的配分结果与穆斯堡尔谱测定值在误差范围内完全一致^[3,111]。本文为再次验证其结果的正确性,对 1400 °C 条件下合成的 Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ 尖晶石进行了 Fe³⁺ 离子占位的穆斯堡尔谱测定。该测定在中国科学院高能物理研究所核技术应用研究部进行,测定结果列于表 4。

该测试结果显示, 0.38 个 (0.18948×2) Fe^{3+} 占据了 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 尖晶石的四面体, 这与理论计算所得 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 尖晶石四面体中配分有 0.4 个 Fe^{3+} 的结果在可接受的(合成尖晶石的成分和穆斯堡尔谱测定所致)误差范围(2%)内相一致。这再一次证明, 本文理论计算所得的 NiFe_2O_4 - ZnFe_2O_4 尖晶石固溶体中离子占位结果完全可信。

表 4 合成尖晶石($\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$)中 Fe^{3+} 占位的穆斯堡尔谱室温测定结果

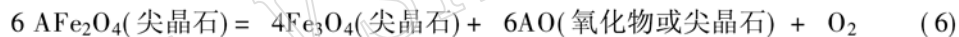
Table 4 Site occupancies of Fe^{3+} in synthesized $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel from Mössbauer spectroscopy at room temperature

化学位移/($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	四极劈裂/($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	占位/%
0.3441	0.4000	Fe^{3+} (八面体) 81.082
0.2649	0.6100	Fe^{3+} (四面体) 18.948

注: 化学位移相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 。

4 讨论

图 1 显示, 在 1100 °C 和 1400 °C 条件下, (Ni, Zn) Fe_2O_4 尖晶石的晶胞参数没有任何变化。这说明, 至少在温度低于 1400 °C 时, (Ni, Zn) Fe_2O_4 尖晶石中的离子占位不随温度变化而变化, 其中, 四面体由 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 占据, 而八面体由 Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 占据, 严格遵守晶体场稳定能规则。前人有关尖晶石晶胞参数随温度变化的研究发现, 2_3 型 AF_2O_4 尖晶石在高温下将发生如下分解反应:



在氧逸度固定的条件下(如空气中), 反应(6)随温度的升高将逐渐向右进行。但表 1 显示 1100 °C 和 1400 °C 条件下的晶胞参数无任何变化, 这表明至少在 $t < 1400$ °C 条件下反应(6)对 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 可忽略不计。其实, O'Neill 等^[11]亦指出, 在 $t < 1400$ °C 条件下, 上述反应形成的 Fe_3O_4 含量 $w(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ 不会超过 2%, 其对尖晶石晶胞参数的影响在可测定限度之下。

在 1610 °C 条件下, 尖晶石的晶胞参数(a_0)发生了明显的改变, 全部相应变小, 这是否意味着在该温度下 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 发生了如反应(6)所示的强烈分解, 产生了大量的 Fe_3O_4 ? 可以想象, 如果在 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 中混合有大量的 Fe_3O_4 , 由于 Fe_3O_4 的晶胞参数为 0.8397 nm, 它必将使 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 中那些 $a_0 < 0.8397$ nm 的晶胞参数增大, 而使 $a_0 > 0.8397$ nm 的晶胞参数减小, 但实际情况并不是如此(见表 2)。因此, 1610 °C 条件下尖晶石晶胞参数的变化不应该是反应(6)所致, 而可能是离子占位发生了变化的结果。为此, 假定在该温度下 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的离子分配将变得完全无序, 即呈随机分布, 并对其晶胞参数进行理论计算。理论计算值与实测值基本吻合(图 1a)的结果表明, 随机分布的离子占位假设应是合理的。图 1b 显示, 1600 °C 条件下平衡的尖晶石晶胞参数具有较大的标准误差, 或许这才是在温度高达 1600 °C 时 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 尖晶石已发生程度不同的分解反应(6)所致。

参 考 文 献

- 1 Robbins M, Wertheim G K, Sherwood R C, et al. Magnetic properties and site distributions in the system $\text{FeCr}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ [$\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_{(2-x)}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_4$]. Journal of the Physics and Chemistry of solids, 1971, 32: 717~ 729.

- 2 Price G D, Price S L, Burdett J K. The factors influencing cation site preferences in spinels, a new Mendelyevian approach. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1982, 8: 69~ 76.
- 3 O' Neill H St, Navrotsky A. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. *American Mineralogist*, 1983, 68: 181~ 194.
- 4 Marshall C P, Dollase W A. Cation arrangement in iron_zircon_chromium spinel oxides. *American Mineralogist*, 1984, 69: 928~ 936.
- 5 Burns R G. Crystal field spectra and evidence of cation ordering in olivine minerals. *American Mineralogist*, 1970, 55: 1608 ~ 1632.
- 6 Navrotsky A, Kleppa O J. The thermodynamics of cation distributions in simple spinels. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1967, 29: 2701~ 2714.
- 7 Li J_P, Kornprobst J, Laporte D. Subsolidus phase relations in the system MgO-ZnO-SiO_2 at high pressure. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(12): 1146~ 1148.
- 8 Hill R J, Craig J R, Gibbs G V. Systematics of the spinel structure type. *Phys. Chem. Minerals*, 1979, 4: 317~ 339.
- 9 Carvalho A V, Sclar C B. Experimental determination of the ZnFe_2O_4 - ZnAl_2O_4 Miscibility Gap with application to franklinite_Gahnite exsolution intergrowths from the Sterling Hill Zinc deposit, New Jersey. *Economic Geology*, 1988, 83: 1447~ 1452.
- 10 Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distance in the halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32: 751~ 767.
- 11 O' Neill H St C, Annersten H, Virgo D. The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe_2O_4) from powder XRD structural refinements and Mössbauer spectroscopy. *American Mineralogist*, 1992, 77: 725~ 740.

The Cation Distribution in NiFe_2O_4 - ZnFe_2O_4 Spinel Solid Solutions

Li Jianping

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Wu Weifang

(Institute of High_Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Key words: $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$; spinel; lattice; parameters; cation distribution

Abstract

With the purpose of studying the cation distribution in $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel, a series of joined ZnFe_2O_4 - NiFe_2O_4 spinels were synthesized by dry reaction of oxides at 1×10^5 Pa and 1400 °C in a vertical atmospheric furnace. Some of the spinels were re-equilibrated at the temperatures of 1100 °C and 1600 °C to show the temperature dependence of the cation distribution. Samples were quenched in H_2O or liquid nitrogen. No other minerals or residual oxides were found after run by examination with optical microscopy and powder X-ray diffraction.

The lattice parameters of spinels were measured by means of powder X-ray diffraction

(下转第 389 页) (to be continued on p. 389)

(上接第 381 页)(Continued from p. 381)

(XRD). As there are not any influence of other minerals on the diffraction peaks of spinels, the precision of most lattice parameters obtained can be determined as ± 0.008 . At the same time, we calculated theoretically the lattice parameters of the same spinels by adjusting the cation distribution in $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinels. Finally, by comparing the lattice parameters of spinels measured from powder XRD and those obtained from calculation, we obtained the cation distribution of Ni^{2+} , Zn^{2+} and Fe^{3+} in $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel at different temperatures. The results show that, at temperatures ≤ 1400 °C, the tetrahedral sites in $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel are occupied by Zn^{2+} and Fe^{3+} , whereas the octahedral sites by Ni^{2+} and Fe^{3+} . But at temperatures ≥ 1600 °C, it seems that the cation distribution of Ni^{2+} , Zn^{2+} and Fe^{3+} in different sites are in random.

The site occupancies of Fe^{3+} in a spinel was reexamined by Mössbauer spectroscopy, which gave the result consistent with that obtained by theoretical calculation within acceptable errors (2%).