

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
Факультет Наук о Материалах

Отчет по десятидневному практикуму

# **Синтез и кристаллическая структура твёрдых растворов состава $Mg_xCo_{1-x}O$**

В. В. Абрамова  
А. В. Аникина

Научный руководитель:  
Ю. М. Коренев

Москва, 2004 г.

## Оглавление

Цели и задачи.....	3
Литературный обзор.....	3
Экспериментальная часть.....	4
Синтез кобальтового шенита.....	5
Синтез магниевого шенита.....	5
Оксалатное соосаждение.....	5
Карбонатное соосаждение.....	6
Твердофазный синтез.....	6
Полученные образцы.....	7
Рентгенофазовый анализ.....	7
Рекомендации.....	16
Благодарности.....	16
Литература.....	16

## **Цели и задачи.**

Оксиды MgO и CoO имеют кубическую гранцентрированную кристаллическую решетку типа NaCl и, согласно литературным данным, образуют непрерывный ряд твердых растворов. При этом изменяется параметр решетки, что связано с различием ионных радиусов магния и кобальта. Литературные данные о характере изменения противоречат друг другу: одни авторы указывают на выполнение закона Vegarda в системе, другие отмечают отклонения от этого закона. Нашей целью было проверить литературные данные и исследовать изменение параметра решетки в зависимости от состава.

## **Литературный обзор.**

В литературе были найдены данные о методах получения малорастворимых солей магния и кобальта <sup>12</sup> использующихся в ходе синтеза оксидной системы.

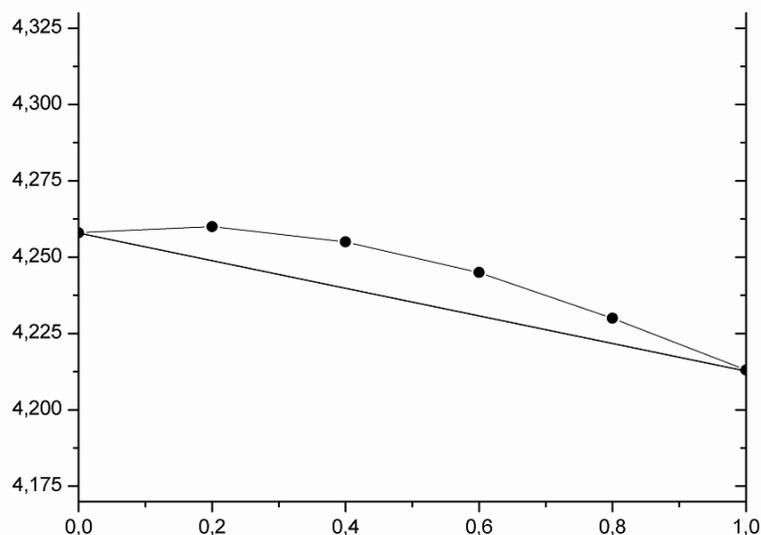
Нейтральные карбонаты магния и кобальта образуются только тогда, когда раствор содержит значительный избыток угольной кислоты. В противном случае происходит их гидролиз, сопровождающийся образованием основных карбонатов. При температуре выше 16°C карбонат магния кристаллизуется в виде тригидрата, который может переходить в моногидрат. Карбонат кобальта выпадает в виде гексагидрата.

Синтез оксалатов не имеет подобных особенностей. Оксалаты магния и кобальта выпадают в виде двухводных кристаллогидратов.

По данным <sup>3</sup> эффективный ионный радиус магния в оксиде составляет 0.72 Å, радиус кобальта – 0.735 Å. Близкие значения ионных радиусов позволяют ионам магния и кобальта замещать друг друга в кристаллической решетке. Вследствие замещения образуются твердый раствор. Параметр кристаллической решетки Mg<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O меняется в зависимости от состава (x). В справочнике <sup>4</sup> приведены противоречивые данные о характере изменений:

1. Эти изменения подчиняются закону Vegarda. Суть его заключается в том, что параметр решетки описывается линейной функцией от мольной доли одного из компонентов.
2. Зависимость параметра решетки от состава не является линейной.

Оба случая представлены на Рис. 1



**Рис. 1** Зависимость параметра элементарной ячейки от мольной доли MgO

Структуру получаемых образцов можно определить методом рентгенофазового анализа (РФА) [5]. Этот метод базируется на том факте, что кристаллическая решётка может служить дифракционной решёткой для рентгеновских лучей, т.к. межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения. В результате получается дифракционная картина, положение максимумов на которой однозначно определяет набор межплоскостных расстояний.

Т.к. исследуемые кристаллы обладают кубической сингонией [], параметр элементарной ячейки можно рассчитать по формуле:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

где  $a$  – параметр,

$d$  – межплоскостное расстояние,

$h, k, l$  – набор плоскостей.

Межплоскостное расстояние можно рассчитать, используя уравнение Вульфа-Брэгга:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

### **Экспериментальная часть.**

В качестве прекурсоров для синтеза оксидов были использованы соединения состава  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , тривиальное название которых – шениты.

Причина выбора именно таких прекурсоров – стехиометричность и сравнительно большая молекулярная масса, что облегчает получение конечных соединений точного состава.

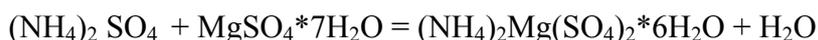
### **Синтез кобальтового шенита.**

Кобальтовый шенит был получен из имеющихся в лаборатории  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  путем совместной кристаллизации указанных солей при охлаждении насыщенного раствора. При сливании прозрачный, темно-вишнёвый раствор мутнеет, при дальнейшем охлаждении в кристаллизаторе выпадает розовый осадок. Осадок фильтруется на стеклянном пористом фильтре под вакуумом.



### **Синтез магниевого шенита.**

Данный синтез аналогичен предыдущему. Различие состоит лишь в том, что раствор бесцветен; осадок получается белым. Для синтеза использовался семиводный сульфат магния.



Для получения образцов  $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$  были использованы два принципиально различных метода:

твердофазный синтез;

соосаждение малорастворимых солей магния и кобальта (химическая гомогенизация).

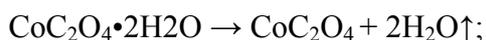
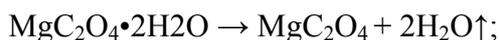
### **Оксалатное соосаждение.**

В данном случае приготавливались горячие растворы шенитов и оксалата аммония, которые затем сливались. В первые моменты после сливания жидкость имела насыщенный цвет, напоминающий раствор  $\text{KMnO}_4$  в воде. Затем раствор помутнел (началось выпадение осадка) и приобрел белесовато-розовую окраску, которая с каждым мгновением становилась все светлее. Под конец выпал осадок цвета сливочно-клубничного мороженого, который был отфильтрован на стеклянном фильтре, засыпан в тигель и подвергнут ступенчатому отжигу.

При прокаливании навески наблюдается интересная картина: розовый порошок постепенно становится фиолетовым, начиная с краев. Затем окраска изменяется до коричневой. После отжига в печи цвет становится невзрачным – телесно-розовым или серо-фиолетовым (в зависимости от состава).



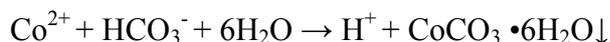
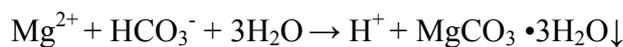
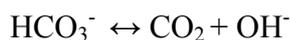
При прокаливании:



### Карбонатное соосаждение.

В этом случае берется смесь двух шенитов с десятикратным избытком двууглекислого натрия. Избыток создается во избежание выпадения основных карбонатов (см. Литературный обзор.) Смесь засыпали в литровый химический стакан и залили большим количеством воды. Раствор получился очень красивым, потрясающего фиолетового цвета. При нагревании до кипения в растворе началась метель – хлопьями повалил светлый осадок.

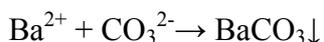
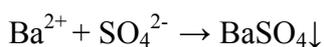
Далее осадок многократно подвергался промыванию и декантации до тех пор, пока проба с  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (раствор) не давала отрицательный результат (т.е. в растворе не оставалось карбонат- и сульфат-ионов, вызывающих выпадение белого осадка).



При прокаливании:



Критерий чистоты отмывки:



### Твердофазный синтез.

Метод заключается в приготовлении механической смеси шенитов, которая тщательно растирается в ступке и подвергается ступенчатому отжигу: на обычной газовой горелке, на воздуходувной горелке, затем в печи.

Данный метод прост и удобен, так как нет необходимости в использовании промежуточных соединений, выход получается выше, чем в случае соосаждения. Однако высока вероятность получения неомогенной системы - например, вследствие недостаточно тщательного растирания исходной смеси.

## Полученные образцы.

Результаты практической части представлены ниже.

Таблица 1.



<i>Состав(x)</i>	<i>Оксалатное соосаждение</i>	<i>Карбонатное соосаждение</i>	<i>Твердофазный синтез</i>
0.1	—	900 <sup>0</sup> С	—
0.3	900 <sup>0</sup> С	—	—
0.5	900 <sup>0</sup> С	900 <sup>0</sup> С	—
	1200 <sup>0</sup> С	1200 <sup>0</sup> С	1200 <sup>0</sup> С
0.7	—	—	1200 <sup>0</sup> С
0.8	900 <sup>0</sup> С	—	—
	1200 <sup>0</sup> С	—	1200 <sup>0</sup> С

В основном образцы получались розовыми или сиреневыми. Некоторые из образцов имели черную окраску, что, по-видимому, связано с наличием примеси  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в системе.

Далее структура полученных образцов исследовалась методом РФА.

## Рентгенофазовый анализ.

Рентгенофазовый анализ проводился при помощи камеры Гинье ( $\text{Cu K}\alpha 1 \lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ).

Последующая обработка данных осуществлялась в программе WinXPow. Обработка заключалась в промере положения и интенсивности линий рентгенограмм (линии соответствуют максимумам дифракционной картины). Результаты промера преобразовывались в графики. Далее методом МНК уточнялся параметр элементарной ячейки.

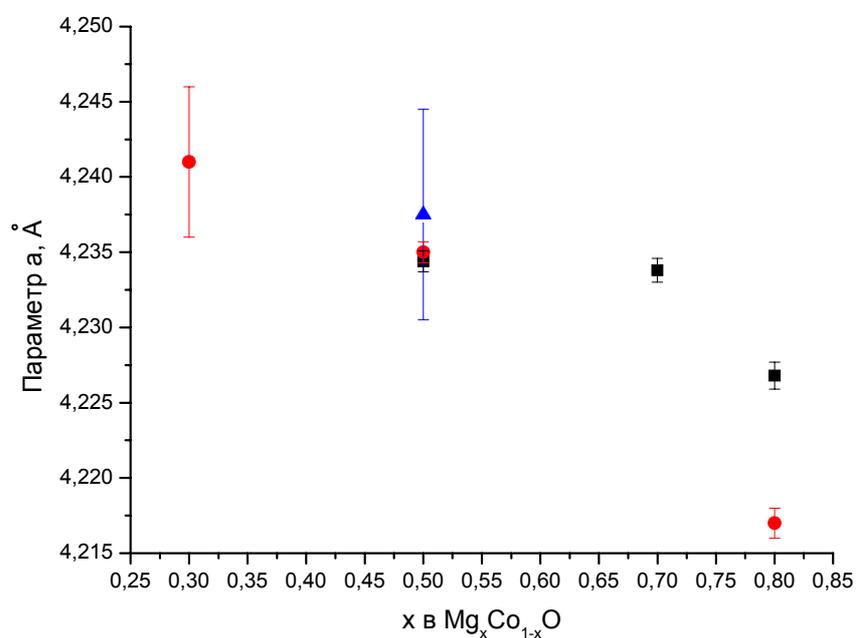
Рассмотрим подробнее данные по каждому из образцов.

На графиках красным обозначены пики, соответствующие германию, а синим – пики, соответствующие фазе твердого раствора данного состава. На некоторых рентгенограммах отчетливо видны пики, соответствующие фазе  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , что свидетельствует о неоднородности рассматриваемого образца.

Из полученных образцов однофазными оказались:

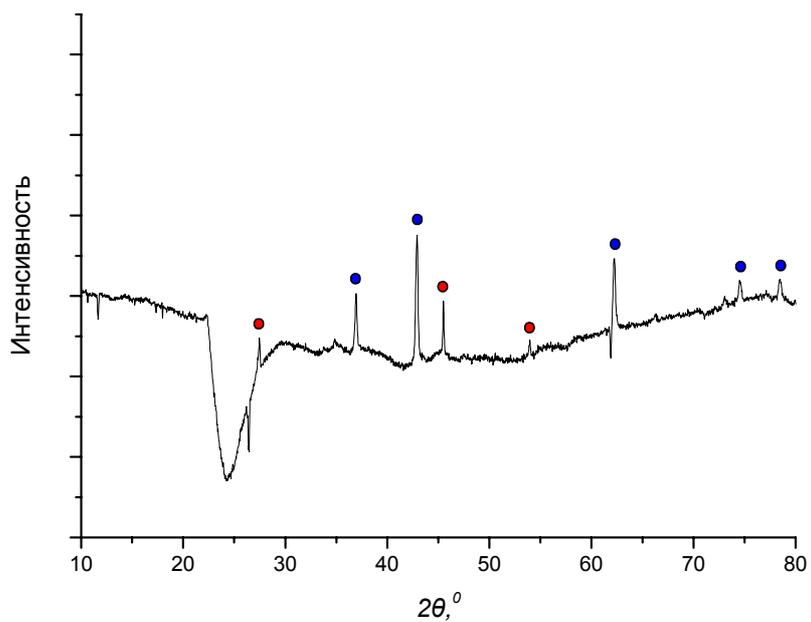
- $Mg_{0.1}Co_{0.9}O$ , полученный методом карбонатного соосаждения;
- $Mg_{0.5}Co_{0.5}O$ , полученные твердофазным методом и методом оксалатного соосаждения
- $Mg_{0.7}Co_{0.3}O$ , полученные твердофазным методом;
- $Mg_{0.8}Co_{0.2}O$ , полученные твердофазным методом и методом оксалатного соосаждения.

Для однофазных образцов был рассчитан параметр решетки. Полученные результаты представлены в виде графика

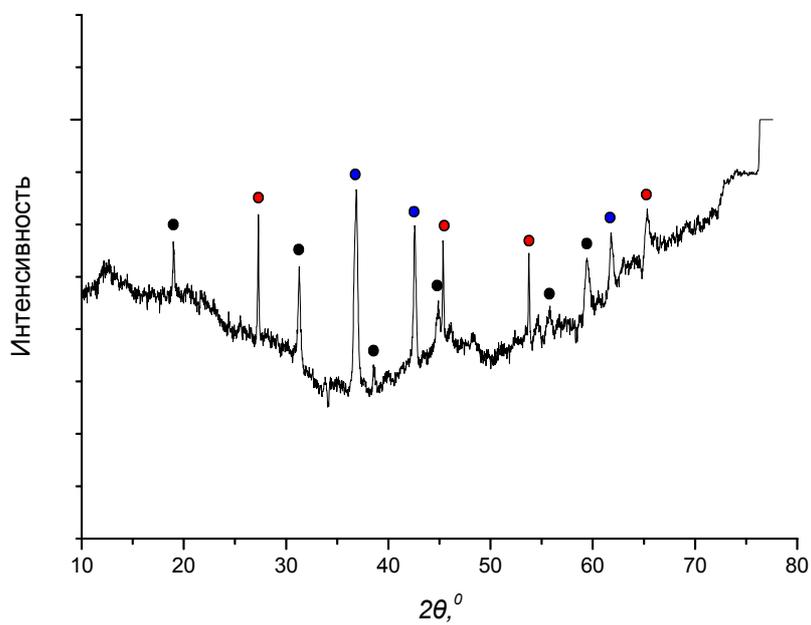


Как видно, в полученном ряду твердых растворов наблюдается отклонение от закона Vegarda.

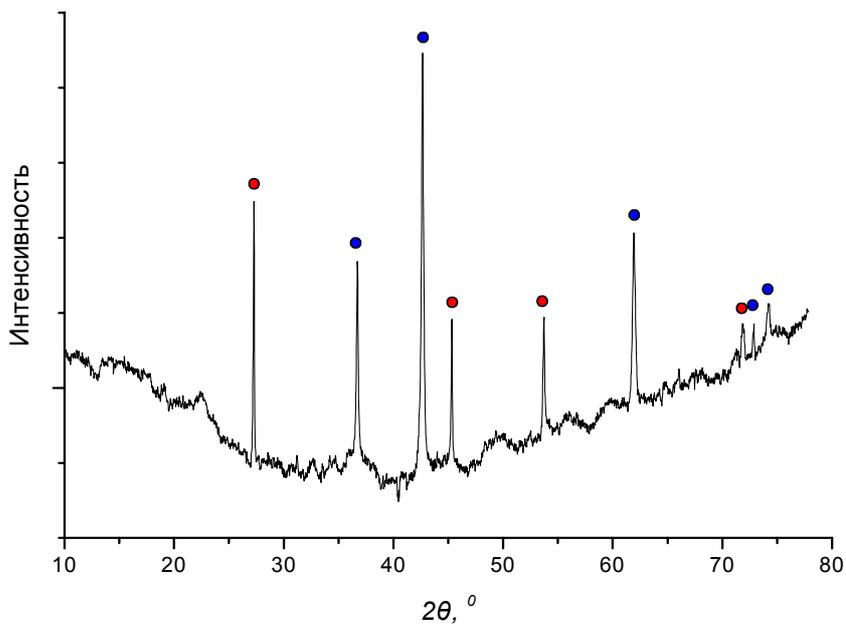
Образец  $Mg_{0.1}Co_{0.9}O$ , полученный методом карбонатного соосаждения с последующим прокаливанием при  $900^{\circ}C$



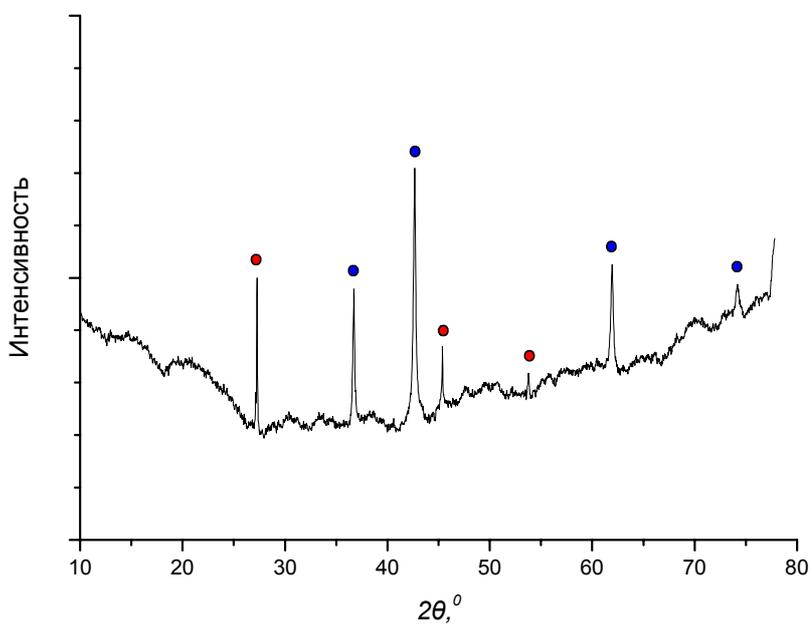
Образец  $Mg_{0.3}Co_{0.7}O$ , полученный методом оксалатного соосаждения с последующим прокаливанием при  $900^{\circ}C$ .



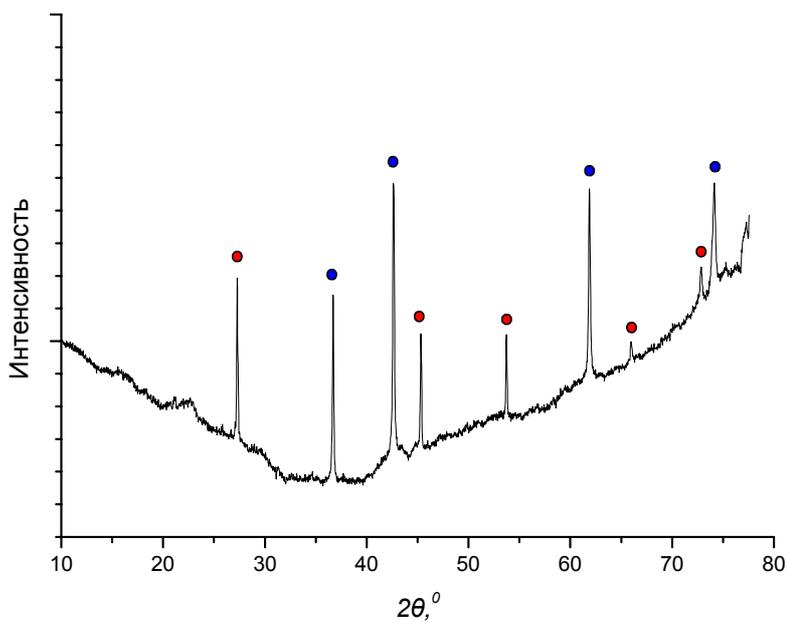
Образец  $Mg_{0.5}Co_{0.5}O$ , полученный твердофазным методом с последующим прокаливанием при  $1200^{\circ}C$ .



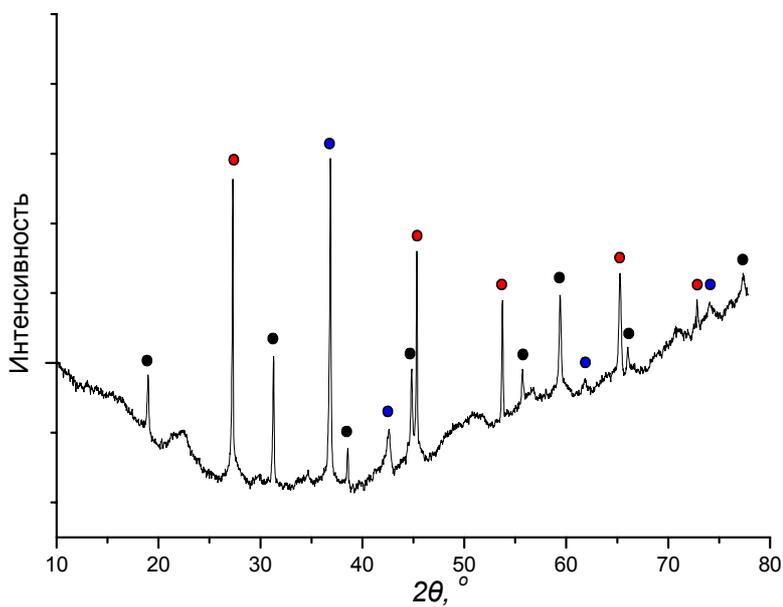
Образец  $Mg_{0.5}Co_{0.5}O$ , полученный методом оксалатного соосаждения с последующим прокаливанием при  $900^\circ C$ .



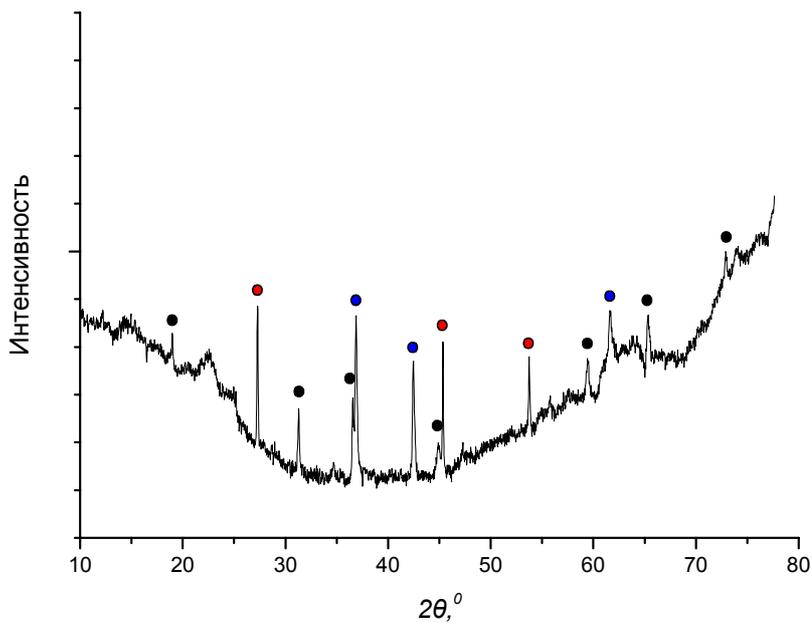
Образец  $Mg_{0.5}Co_{0.5}O$ , полученный методом оксалатного соосаждения с последующим прокаливанием при  $1200^\circ C$ .



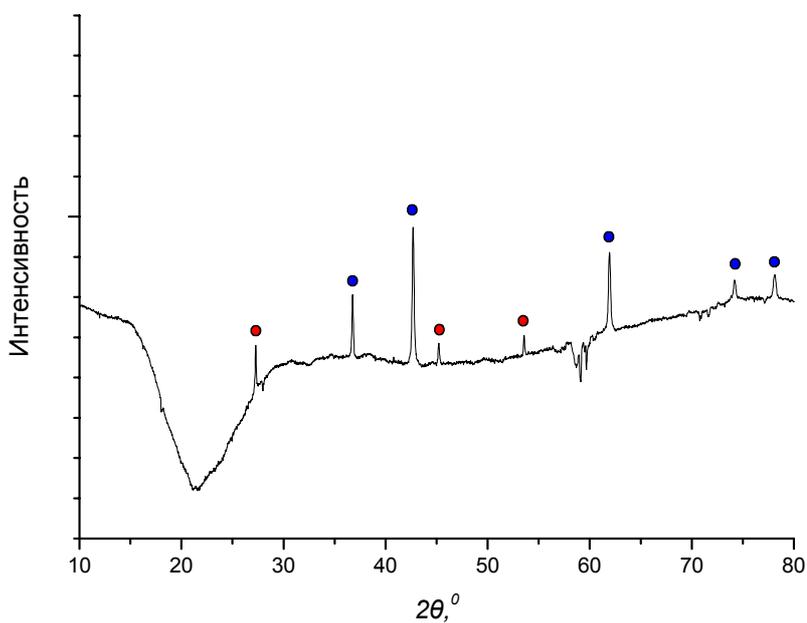
Образец  $Mg_{0.5}Co_{0.5}O$ , полученный методом карбонатного соосаждения с последующим прокаливанием при  $900^{\circ}C$ .



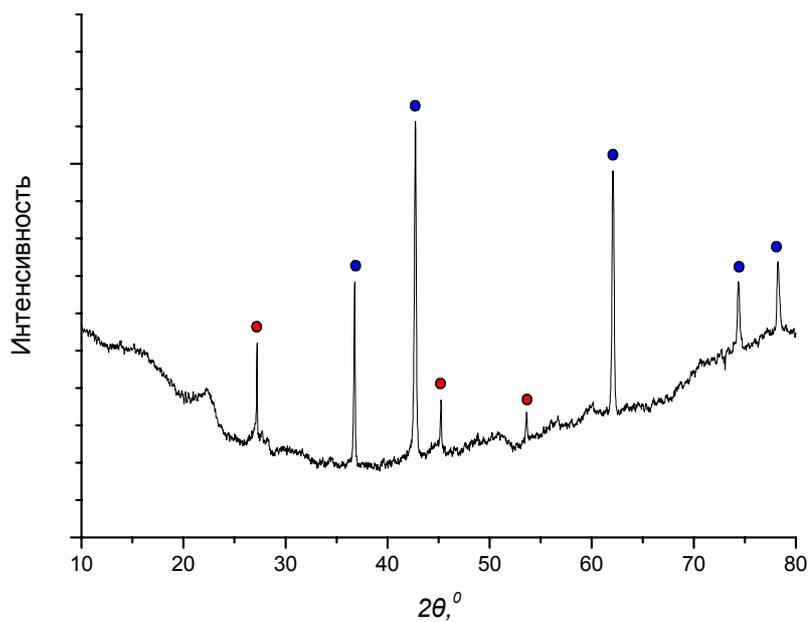
Образец  $Mg_{0.5}Co_{0.5}O$ , полученный методом карбонатного соосаждения с последующим прокаливанием при  $1200^{\circ}C$ .



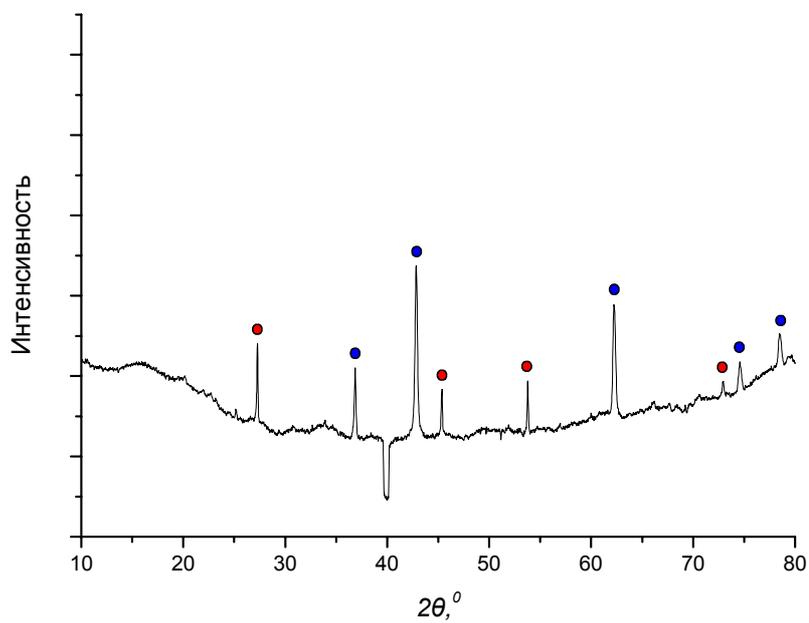
.Образец  $Mg_{0.7}Co_{0.3}O$ , полученный твердофазным методом с последующим прокаливанием при  $1200^{\circ}C$ .



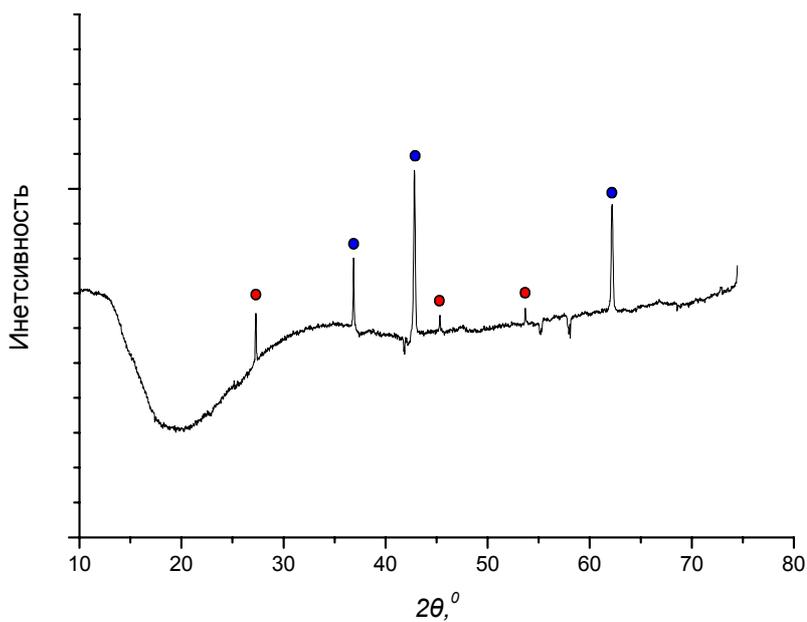
Образец  $Mg_{0.8}Co_{0.2}O$ , полученный твердофазным методом с последующим прокаливанием при  $1200^{\circ}C$ .



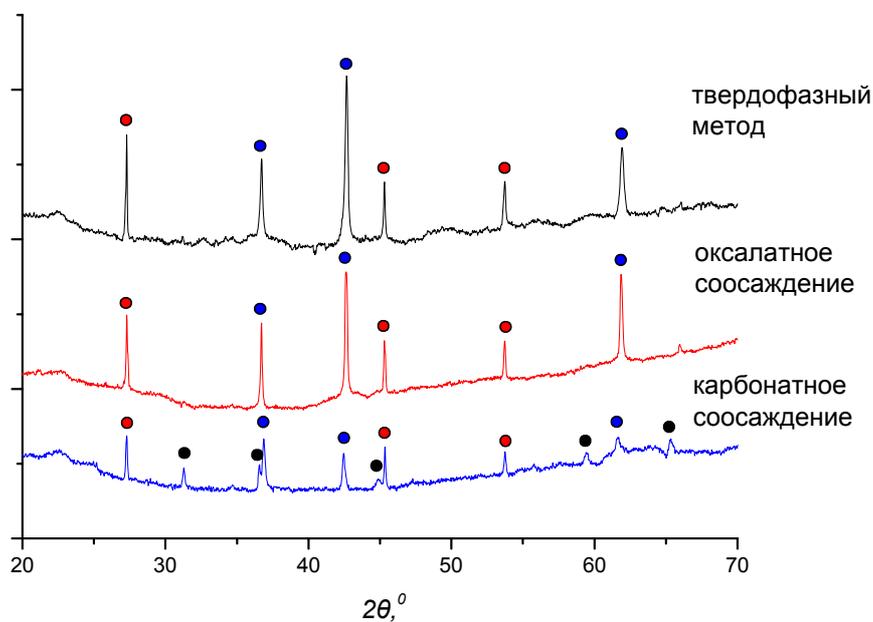
Образец  $Mg_{0.8}Co_{0.2}O$ , полученный методом оксалатного соосаждения с последующим прокаливанием при  $900^{\circ}C$ .



Образец  $Mg_{0.8}Co_{0.2}O$ , полученный методом оксалатного соосаждения с последующим прокаливанием при  $1200^{\circ}C$ .

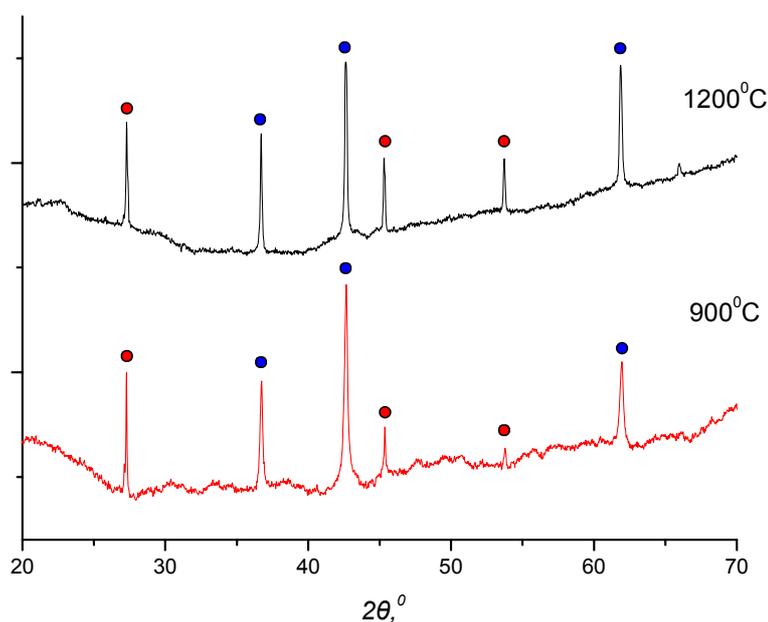


Интересно сравнить качество образцов одного и того же состава, полученных различными способами.



На рисунке представлены зависимости интенсивности от  $2\theta$  для образцов состава  $Mg_{0.5}Co_{0.5}O$ , полученных соответственно твердофазным методом, методами оксалатного и карбонатного соосаждения с последующим прокаливанием при  $1200^{\circ}C$ . На графиках

зависимости интенсивности от  $2\theta$ , построенных для полученных твердофазным методом и методом оксалатного соосаждения образцов, отчетливо видны пики, соответствующие фазе твердого раствора (они отмечены синим). ( При снятии РФА с целью стандартизации к исследуемому образцу добавляется германий как вещество с небольшим количеством пиков, положение которых точно известно. На рисунке они обозначены красным цветом.) На графике зависимости интенсивности от  $2\theta$  для образца, полученного методом карбонатного соосаждения видны пики, соответствующие фазе  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , отмеченные черным цветом. Таким образом, можно сделать вывод, что для синтеза образцов состава  $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$  более удачны твердофазный метод и метод оксалатного соосаждения.



Также интересно сравнить качество образцов  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$ , полученных одним и тем же методом (оксалатное соосаждение), но прокаливавшихся в печи при различных температурах (при  $900^\circ\text{C}$  и  $1200^\circ\text{C}$  соответственно). По графикам зависимости интенсивности от  $2\theta$  для этих образцов видно, что уже после прокаливания при  $900^\circ\text{C}$  полученный образец представлял собой твердый раствор необходимого состава, то есть прокаливание при  $1200^\circ\text{C}$  было не обязательно. Итак, наиболее выгодным оказался метод оксалатного соосаждения: для получения твердого раствора достаточно прокаливания при  $900^\circ\text{C}$ .

## **Рекомендации**

Студентам, которые после нас будут работать с системой  $Mg_xCo_{1-x}O$ , хотелось бы посоветовать исследовать подробнее на составах с содержанием  $CoO$  более 50%. Также можно повторить синтез образцов, не получившихся у нас однофазными, и рассмотреть зависимость цвета образца от его состава.

## **Благодарности**

В завершение хотелось бы выразить бесконечную признательность всем тем, кто оказал нам поддержку в работе:

Ю. М. Кореневу, А. И. Жирову, Д. Пёрышкову, А. Синицкому, Д. Иткису.

## **Литература**

---

<sup>1</sup> Некрасов Б. В. Основы общей химии. \ \ Изд-во «Химия», 1973

<sup>2</sup> Реми Г. Курс неорганической химии. \ \ Изд-во «Мир», 1972

<sup>3</sup> Shanon R.D., Prewitt C.T. «Revised values of effective ionic radii in oxides and fluorides»  
Acta Cryst. B25, pp. 925-946 (1969)

<sup>4</sup> Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов \ \ Изд-во «Наука», 1969

<sup>5</sup> Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. \ \ Изд-во МГУ, 1969