

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

Отчет по десятинедельному практикуму

**Синтез твердых растворов
двойных оксидов $Mg_{1-x}Ni_xO$**

Студенток 1-го курса ФНМ:

Астафьевой Ксении

Алексеевко Евгении

Научные руководители:

Жиров А.И.

Баранов А.И.

Москва

2004

Содержание

1. Введение.....	3
2. Экспериментальная часть.....	4
2.1. Синтез шенитов.....	4
2.1.1. Получение магний-аммонийного шенита $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4
2.1.2. Синтез никель-аммонийного шенита $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5
2.2. Синтез сложных оксидов $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x=0,0025; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,5; 0,9$).....	5
2.2.1. Механическая гомогенизация.....	5
2.2.2. Химическая гомогенизация	6
3. Результаты и их обсуждение.....	7
3.1. Результаты рентгенофазового анализа	7
3.2. Результаты электронной спектроскопии	8
4. Выводы.....	9
5. Список литературы.....	10
6. Приложения.....	11

1. Введение

В настоящее время остро стоит проблема синтеза материалов с заданными физико-химическими свойствами. В ряде случаев эти свойства очень сильно зависят от выбранного метода синтеза, температурного режима, атмосферы, в которой ведется синтез и т.д. Объектом исследования данной работы явились твердые растворы $Mg_{1-x}Ni_xO$. Задача заключалась в получении этих твердых растворов различными методами и исследовании их свойств методами рентгенофазового анализа и электронной спектроскопии, а также исследовании зависимости цвета от мольного содержания никеля, исследовании изменения рентгенографических параметров в зависимости от состава твердого раствора. Для синтеза была выбрана серия двойных оксидов с общим составом $Mg_{1-x}Ni_xO$ ($x=0,0025; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,5; 0,9$).

Данные сложные оксиды могут использоваться в качестве катализаторов (например, при дегидратации спиртов, а также для получения катализаторов, используемых при крекинге нефти), при изготовлении керамических красителей. Помимо этого, эти двойные оксиды применяются в терморезисторах и термометрах сопротивления. Препараты с низким содержанием Ni обладают полупроводниковыми свойствами, причем электропроводность увеличивается при повышении содержания никеля до 1% [1, 2].

Получение $Mg_{1-x}Ni_xO$ путем прямого отжига оксидов магния, никеля затруднительно из-за необходимости использования высоких температур ($\sim 1300^\circ C$), и низкоэффективно, так как растворимость, например, NiO в MgO не превышает 0,7%(мол). Поэтому в качестве метода синтеза был выбран метод спекания никель -, магний-аммонийных шенитов в необходимых соотношениях.

Таким образом, основной задачей нашей работы было получение однофазных твердых растворов оксидов никеля-магния и изучение их некоторых свойств, в особенности, цвета образующихся соединений при варьировании соотношений Ni и Mg.

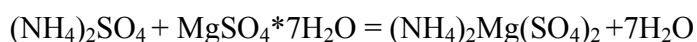
2. Экспериментальная часть

Все соединения данной системы представляют собой смешанные оксиды. Поэтому важной задачей является получение гомогенной смеси оксидов, которая при прокаливании даёт соединение необходимого состава. Для этого были выбраны следующие методы синтеза: прокалывание смеси двойных аммонийных сульфатов (шенитов) никеля и магния и осаждение из смеси сульфатов оксалатов с последующим прокаливанием осадка.

2.1. Синтез шенитов

2.1.1. Получение магний-аммонийного шенита $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

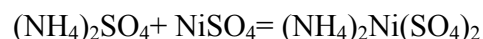
Магний-аммонийный шенит $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получали смешиванием насыщенных растворов, содержащих стехиометрические количества сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и кристаллогидрат сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, используя справочные данные о растворимости сульфатов [3-7]. Соответствующие количества солей растворяли в дистиллированной воде при 70°C . Растворы смешивали в произвольном порядке. В растворе протекала следующая реакция:



Поскольку растворимость шенита меньше, чем растворимость сульфатов магния и аммония (см. приложение “Фазовые диаграммы NiSO_4 , MgSO_4 ” (рис. 1, 2), “Зависимость концентрации от температуры” (рис. 3-5), на основании которых можно сделать соответствующий вывод), при охлаждении из раствора выпадает белый осадок шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученный раствор охлаждали в кристаллизаторе. Чтобы осадок был однороден, раствор помешивали стеклянной палочкой. Охлаждение проводили до прекращения выпадения осадка. Вследствие стехиометричности взятых растворов сульфатов магния и аммония, выпадающий шенит получается достаточно чистым. Осадок отфильтровали на стеклянном фильтре с помощью вакуумного насоса. Для ускорения высушивания шенита проводили промывание этиловым спиртом, который является водоотнимающим средством. После чего кристаллы высушивали на воздухе. Выход продукта от теоретически возможного составил 58%. Проверка получившегося продукта проводилась на основе визуального контроля формы кристаллов получившегося вещества.

2.1.2. Синтез никель-аммонийного шенита $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Синтез никель-аммонийного шенита $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводили по аналогичной методике, описанной в предыдущем разделе. В качестве исходных веществ использовали сульфат никеля и сульфат аммония. В результате реакции, согласно уравнению:



из 7,75г NiSO_4 и 6,6г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ получили 18,96г шенита $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из 19,75г теоретических. Таким образом, выход составил 96%. Проверка качества данных образцов проведена по методике, описанной в п.1.1.

2.2. Синтез сложных оксидов $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x=0,0025; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,5; 0,9$)

2.2.1. Механическая гомогенизация

Выбранные составы сложных оксидов $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ и взятые для их синтеза навески представлены в Таблице 1.

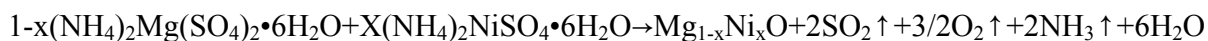
Таблица 1.

Составы твердого раствора $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ и взятые для их синтеза навески.

Состав	Масса навески $M1$, г. Шенит Ni	Масса навески $M2$, г. Шенит Mg
$\text{Mg}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$	0,8618	0,087
$\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$	0,383	0,348
$\text{Mg}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}$	0,383	1,97
$\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$	0,192	1,566
$\text{Mg}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}$	0,192	3,31
$\text{Mg}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}$	0,076	6,89
$\text{Mg}_{0,995}\text{Ni}_{0,005}\text{O}$	0,0383	6,925
$\text{Mg}_{0,9975}\text{Ni}_{0,0025}\text{O}$	0,0192	6,943

Полученные навески прокаливали последовательно сначала на газовой горелке (для удаления NH_3), а потом на высокотемпературной кислородной горелке (для удаления SO_2) Далее эти смеси прокаливали в тигельных печах последовательно при температурах 900°C и

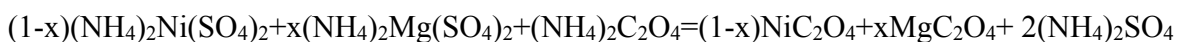
1200°С для получения однофазных образцов. Суммарный процесс можно описать следующим уравнением:



где $x = 0,0025; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,5; 0,9$, соответственно. В результате получили мелкодисперсные смеси оксидов Mg и Ni.

2.2.2. Химическая гомогенизация

Метод химической гомогенизации имеет целый ряд преимуществ по сравнению с методом механической гомогенизации, главным из которых является отсутствие необходимости в высокотемпературном прокаливании образцов [8]. Для получения методом оксалатного соосаждения были выбраны образцы, имеющие тот же состав, что и при получении твердофазным синтезом. Суть метода состоит в следующем: получение малорастворимого оксалата переменного состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{C}_2\text{O}_4)$, из которого при дальнейшем прокаливании улетучивается CO_2 . Для получения осадка к смеси шенитов добавляли избыток оксалата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$ по сравнению с используемым согласно уравнению реакции:



После выпадения осадка, полученную смесь отфильтровывали на стеклянном фильтре с помощью вакуумного насоса, промывали этиловым спиртом, перетирали и помещали в тигель для дальнейшего разложения путем прокаливании в пламени газовой горелке. После этого смесь еще раз перетирали и прокаливали на воздуходувной горелке с целью разложения оксалатов до соответствующих оксидов. В результате получили вещества светло зелено-салатового цвета.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Результаты рентгенофазового анализа

Часть образцов системы $Mg_{1-x}Ni_xO$ была охарактеризована с помощью РФА [9]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН 3М, используя CuK_α излучения. Рентгенограммы снимали в пошаговом режиме (шаг – 0.1 град.) в интервале 2θ от 15° до 60° с временем экспозиции 2 секунды на каждом шаге. Обработку результатов и расчет параметров элементарной ячейки проводили с использованием программ STOE WIN XPOW Version 1.04 и “Powder-2”. Погрешность расчета параметров элементарной ячейки определялась третьей значащей цифрой после запятой. На рентгенограммах (рис. 6-9) синтезированных соединений присутствуют только фазы, отвечающие двойным оксидам. Пики чистых MgO и NiO практически совпадают по величине угла 2θ . Из этого можно сделать вывод, что в этой системе магний может легко замещаться на никель, образуя твердый раствор. Этого и следовало ожидать, т.к. ионные радиусы магния и никеля близки между собой (ионный радиус Mg^{2+} равен 0,57, а Ni^{2+} - 0,55 по шкале Полинга [3]).

Параметры элементарной ячейки некоторых твердых растворов, рассчитанные с помощью программы «Powder-2» представлены в таблице 2 и на рис. 10. Как можно видеть (рис. 10), при увеличении содержания Ni в твердом растворе $Mg_{1-x}Ni_xO$ происходит уменьшение параметра элементарной ячейки твердого раствора от 4.220Å (что характерно для чистого MgO [10]) до 4.180Å (параметр элементарной ячейки чистого NiO [11]).

Таблица 2.

*Параметры элементарной некоторых твердых растворов $Mg_{1-x}Ni_xO$
с различной химической предысторией.*

Состав	a, Å
$Mg_{0,9975}Ni_{0,0025}O$ (твёрдофазный синтез)	4.222(2)
$Mg_{0,5}Ni_{0,5}O$ (твёрдофазный синтез)	4.2020(8)
$Mg_{0,5}Ni_{0,5}O$ (оксалатный синтез)	4.201(1)
$Mg_{0,1}Ni_{0,9}O$ (оксалатный синтез)	4.191(1)

Цвет соединений системы изменяется от белого до зеленого. Цвет большинства исследованных веществ является производным от светло-зеленого. Такая окраска обусловлена тетраэдрическим окружением никеля. Только при очень низком содержании никеля – светло-салатовый, практически белый, как и сам MgO.

3.2. Результаты электронной спектроскопии

Для твердых растворов $\text{Mg}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}$, $\text{Mg}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}$ и $\text{Mg}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$ были сняты спектры поглощения (см. рис. 11-13). Спектр поглощения системы $\text{Mg}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$ имеет пики при 507 и 590 нм, что и обуславливает цветовую гамму вещества – насыщенные зеленовато-салатовые тона (никель в тетраэдрическом окружении окрашен в желтый цвет, в октаэдрическом - в голубой). Из спектров (рис. 11-13) видно, что пики достаточно ярко выражены. Это позволяет с большой определенностью сказать о достаточной степени однофазности полученного вещества. Как видно из приведенных спектров поглощения (рис. 11-13) трех полученных образцов, максимумы поглощения соответствуют диапазону волн 525-575 нм (сине-зеленая область видимого спектра). Также видно, что интенсивность поглощения возрастает при увеличении в оксидной структуре количества атомов никеля: чем оно больше, тем интенсивнее цвет.

4. Выводы:

- Синтезированы твердые растворы состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, где $x = 0,0025; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,5; 0,9$.
- Освоены методы синтеза неорганических соединений: твердофазный синтез, оксалатный синтез.
- Полученные вещества исследованы методами рентгенофазового и спектрального анализа.
- Установлена зависимость насыщенности цвета системы от содержания Ni (x).
- Экспериментально установлено и показано, что в твердых растворах $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ при изменении содержания Ni (x) от 0 до 1, система изменяет цвета от белого до зелено-салатового.
- Обнаружено, что метод химической гомогенизации даёт образцы с более интенсивной окраской, по сравнению с образцами, полученными методом механической гомогенизации.
- Освоены основные методики необходимые для работы в лаборатории.

5. Список литературы

1. Вест А. Химия твердого тела. т.1, М.: Изд-во «Мир», 1988.
2. Ю.Д.Третьяков, Ю.Г.Метлин. Керамика-материал будущего. М.: Изд-во «Знание»,1987.
3. Справочник химика. (2-ое изд.), М.: «Химия», 1965.
4. Справочник по растворимости. т. 1, М.: Изд-во АН СССР, 1962.
5. Практикум по неорганической химии (под ред. В. П. Зломанова), М.: Изд-во МГУ, 1994.
6. Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. Чистые химические вещества (руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов). М.: Изд-во «Химия», 1974.
7. Руководство по неорганическому синтезу (под ред. Г. Брауэра), «Мир», Москва, 1985. т. 5.
8. Metlin Yu.G., Tretyakov Yu.D. Chemical Routes for Preparation of High-temperature Superconducting Powders and Precursors for Superconductive Ceramics, Coating and Composites. – J.Mater.Chem., 1994, 4 (11), pp. 1659-1665.
9. Л.М. Ковба, В.К. Трунов. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1976.
10. Bragg, W.L., Nature (London), 105, (1920), 646
11. Smith, N., J. Am. Chem. Soc., 58, (1936), 173.

6. Приложения

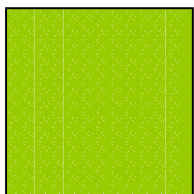
Цвет образцов.

Тв - образцы, полученные твердофазным синтезом, отжиг проводился при 1200°C

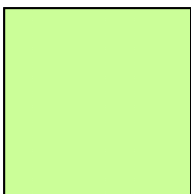
Окс - образцы, полученные оксалатным синтезом, отжиг проводился при 1200°C

Тв(900°C)-отжиг проводился при 900°C

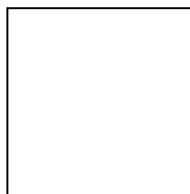
Тв $\text{Mg}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$



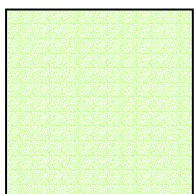
Тв $\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$



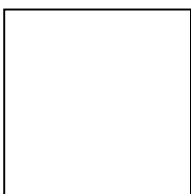
Тв(900°C) $\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$



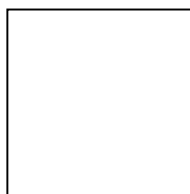
Тв $\text{Mg}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}$



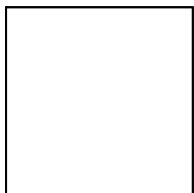
Окс $\text{Mg}_{0,95}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$



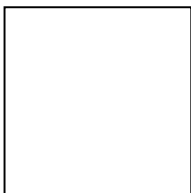
Тв $\text{Mg}_{0,95}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$



Тв $\text{Mg}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}$



Окс $\text{Mg}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}$



Окс $\text{Mg}_{0,995}\text{Ni}_{0,005}\text{O}$



Фазовые диаграммы и графики зависимости концентраций от температуры.

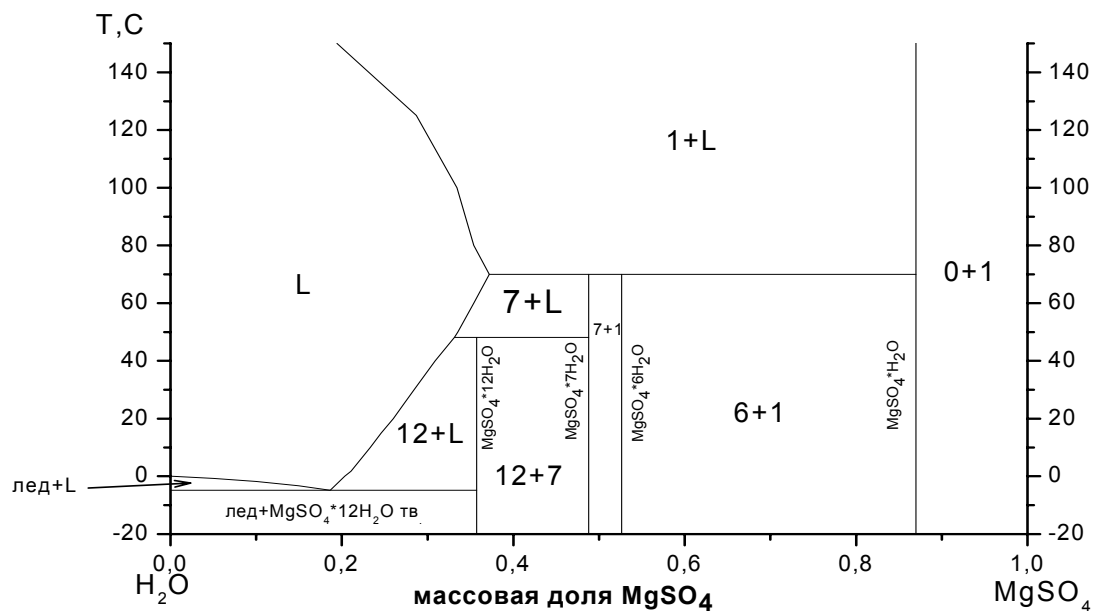


Рис. 1. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

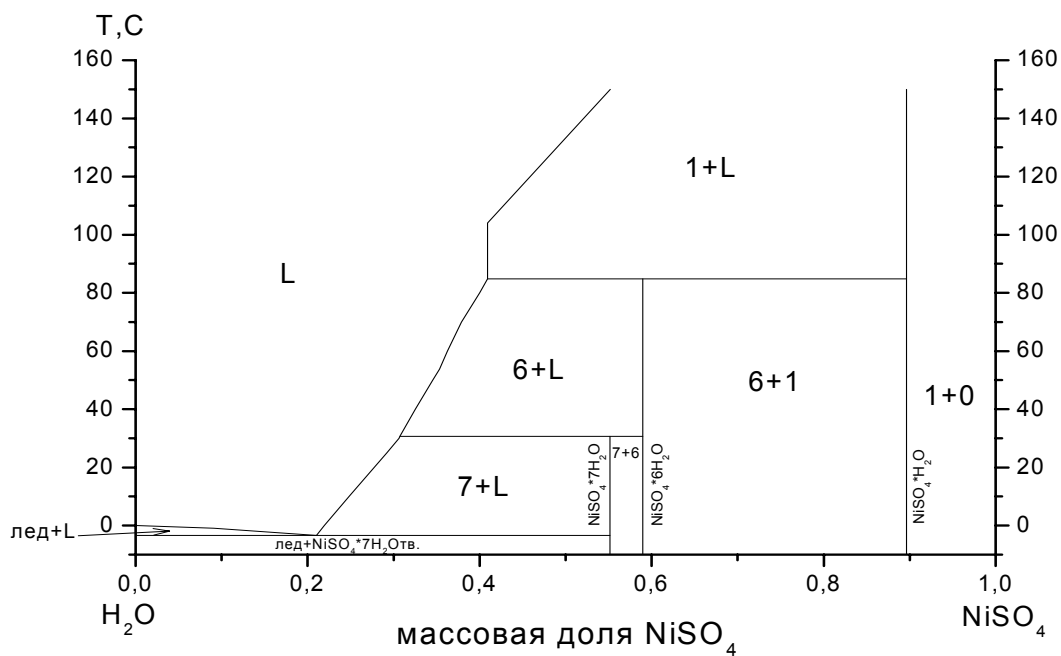


Рис. 2. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

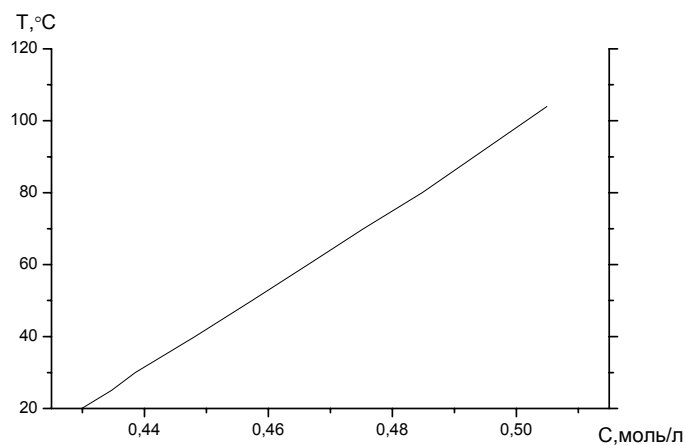


Рис. 3. Зависимость мольной концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от температуры.

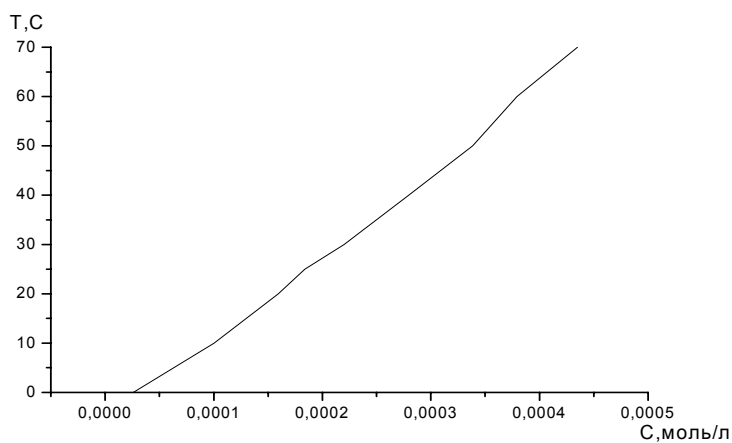


Рис. 4. Зависимость мольной концентрации $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от температуры.

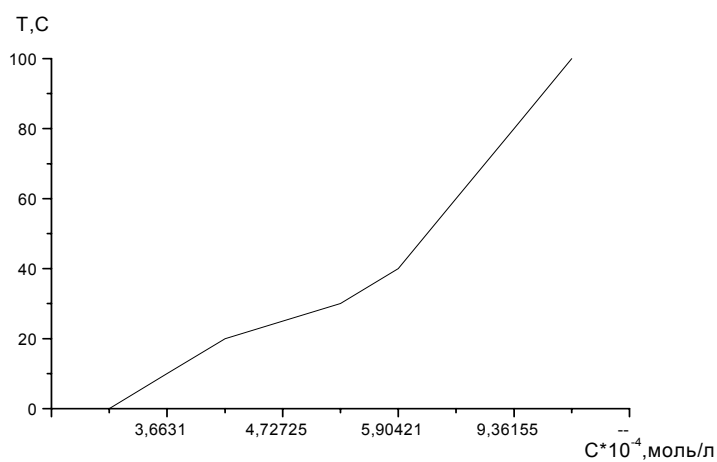


Рис. 5. Зависимость мольной концентрации $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от температуры.

Рентгеновские дифрактограммы, полученных соединений.

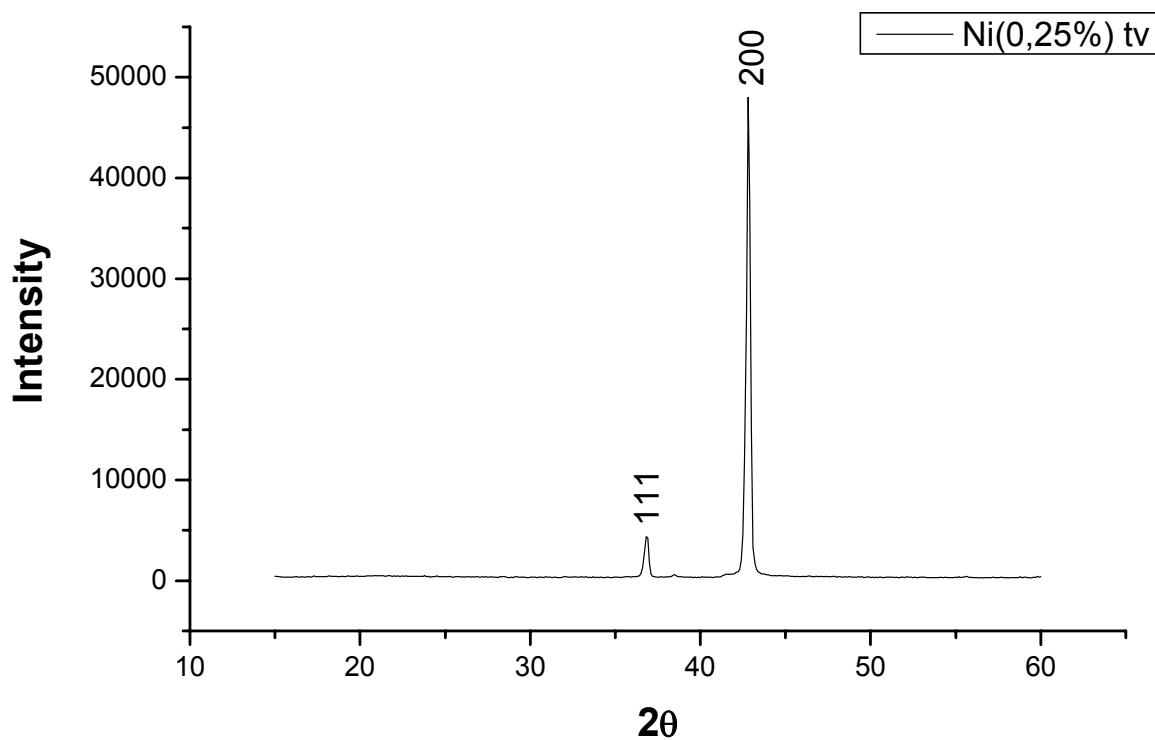


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма $Mg_{0.9975}Ni_{0.0025}O$, полученного твердофазным синтезом

cubic F-centred cell

parameters: $a = 4.222(2)$

Volume = $75.28(9)$

$F(2) = 61.0(0.0164, 2)$

$M(2) = 366.1(1.53, 2)$

N	2Th (obs)	D (obs)	Q (obs)	I/Io	h	k	l	Q (calc)	deltaQ
1*	36.820	2.4391	1680.90	9	1	1	1	1682.65	-1.76
2*	42.811	2.1106	2244.85	100	2	0	0	2243.54	1.32

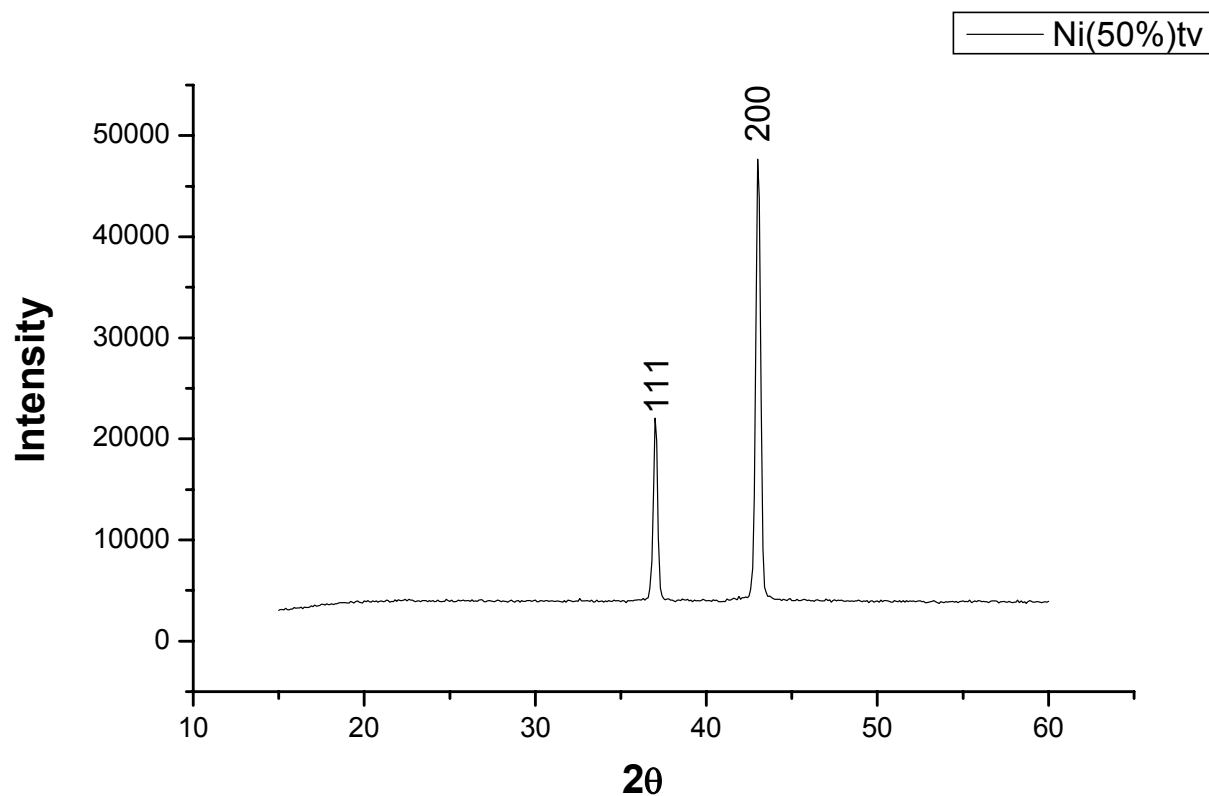


Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма $Mg_{0,5}Ni_{0,5}O$, полученного твердофазным синтезом.

cubic F-centred cell

parameters: $a = 4.2020(8)$

Volume = $74.19(4)$

$F(2) = 135.0(0.0074, 2)$

$M(2) = 787.4(0.72, 2)$

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/Io	h	k	l	Q(calc)	deltaQ
1*	37.017	2.4266	1698.26	45	1	1	1	1699.08	-0.83
2*	43.023	2.1007	2266.06	100	2	0	0	2265.44	0.62

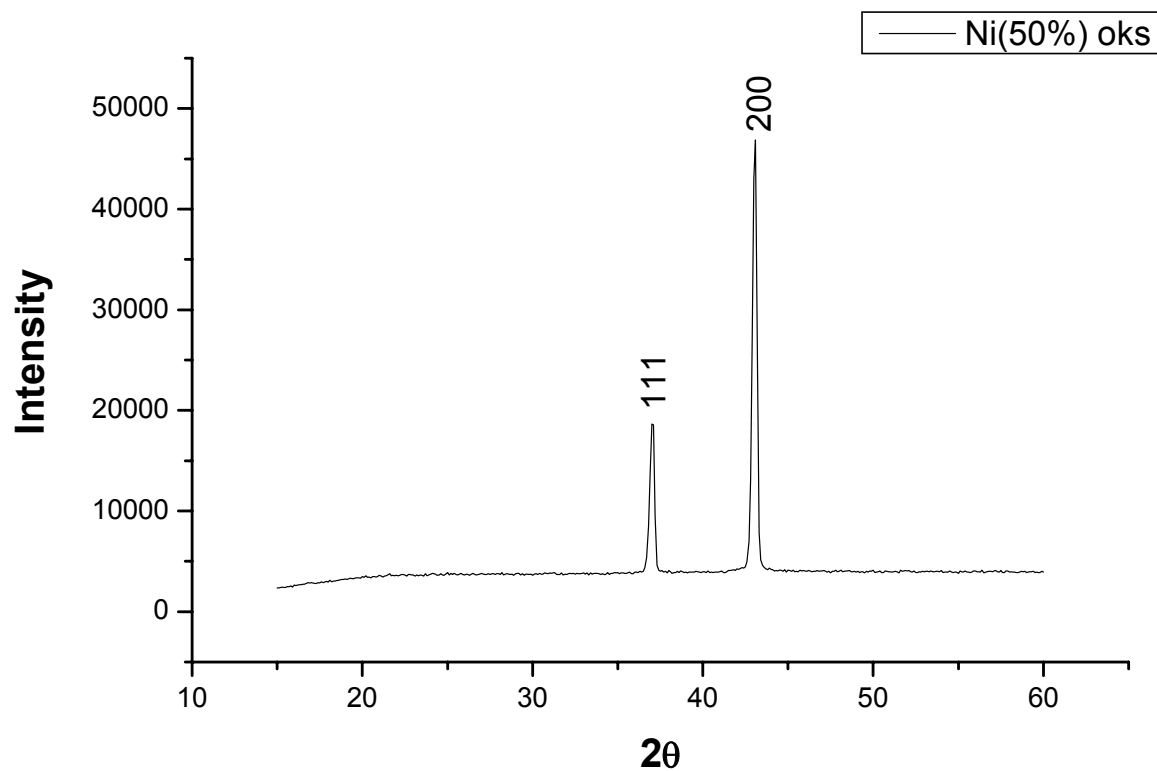


Рис. 8. Рентгеновская дифрактограмма $Mg_{0,5}Ni_{0,5}O$, полученного оксалатным синтезом.

cubic F-centred cell

parameters: $a = 4.201(1)$

Volume = $74.16(7)$

$F(2) = 74.2(0.0135, 2)$

$M(2) = 452.9(1.25, 2)$

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/Io	h	k	l	Q(calc)	deltaQ
1*	37.015	2.4267	1698.12	42	1	1	1	1699.55	-1.43
2*	43.034	2.1002	2267.14	100	2	0	0	2266.07	1.07

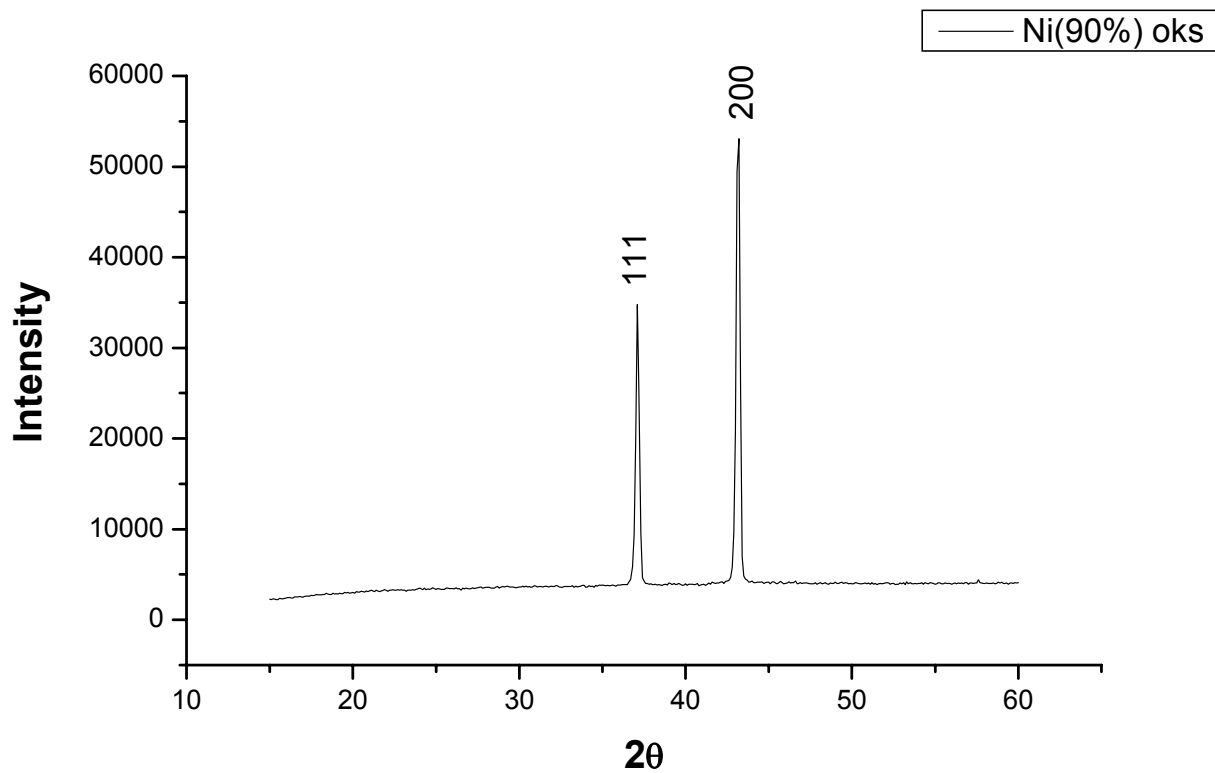


Рис. 9. Рентгеновская дифрактограмма $Mg_{0.1}Ni_{0.9}O$, полученного оксалатным синтезом.

cubic F-centred cell

parameters: $a = 4.191(1)$

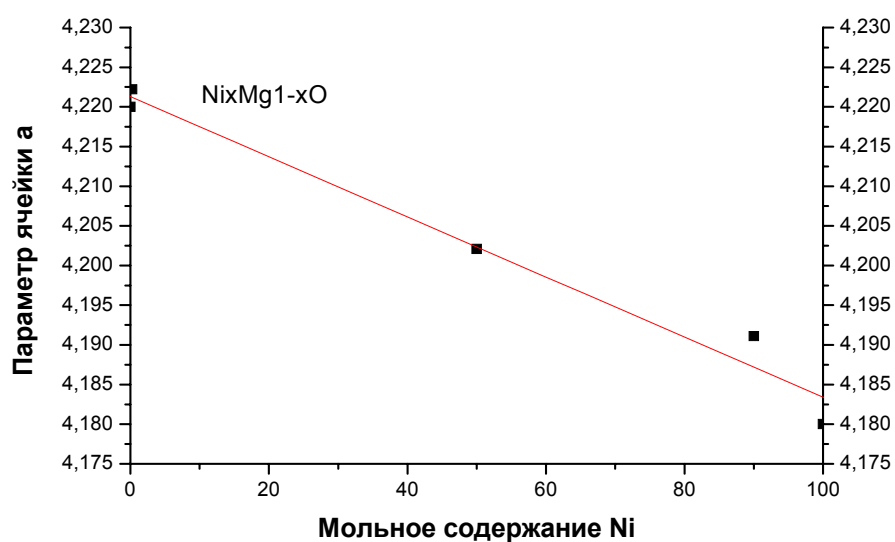
Volume = $73.63(7)$

$F(2) = 67.4(0.0148, 2)$

$M(2) = 427.0(1.33, 2)$

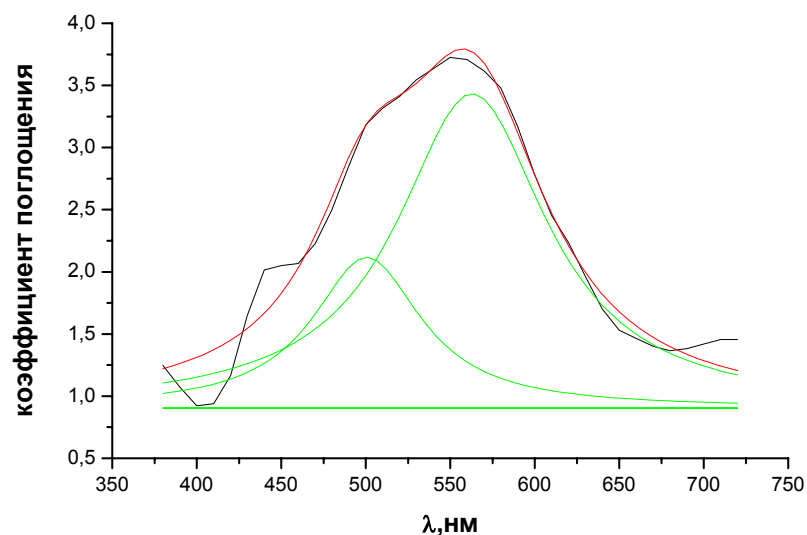
N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/Io	h	k	l	Q(calc)	deltaQ
1*	37.106	2.4209	1706.26	64	1	1	1	1707.79	-1.52
2*	43.144	2.0951	2278.19	100	2	0	0	2277.05	1.14

**Зависимость параметра элементарной ячейки $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$
от мольного содержания Ni.**



*Рис. 10. Зависимость параметров элементарной ячейки
твёрдого раствора $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ от мольного содержания Ni.*

Спектроскопия.

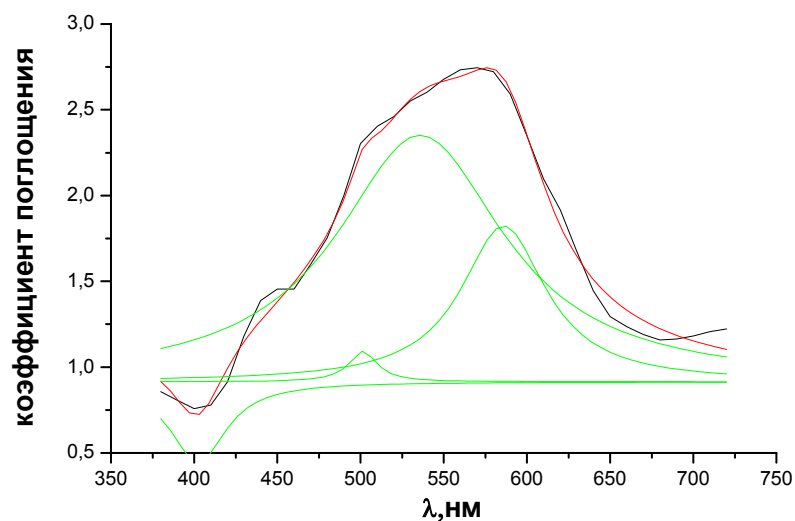


Data: Data1_D
 Model: Lorentz
 Equation: $y = y_0 + (2 \cdot A / \pi) \cdot (w / (4 \cdot (x - xc)^2 + w^2))$
 Weighting:
 y No weighting

Chi²/DoF = 0.039
 R² = 0.97089

y0	0.90552	±--
xc1	3.6266E39	±2.1161E48
w1	2.849E35	±5.2726E44
A1	-3.77E41	±--
xc2	500.64862	±10.60944
w2	78.37672	±34.05845
A2	149.26874	±118.76309
xc3	562.95374	±8.12578
w3	107.4644	±30.34161
A3	426.37712	±223.63645
xc4	10714.10747	±1.3159E12
w4	0.00067	±656870788.31803
A4	4187504.10056	±4.0979E18

Рис. 11. Спектр поглощения $Mg_{0.95}Ni_{0.05}O$.

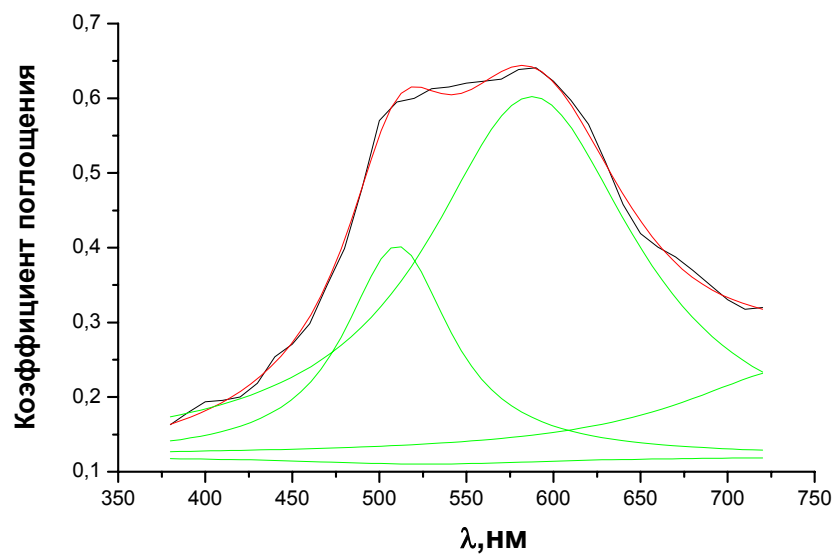


Data: Data1_D
 Model: Lorentz
 Equation: $y = y_0 + (2 \cdot A / \pi) \cdot (w / (4 \cdot (x - xc)^2 + w^2))$
 Weighting:
 y No weighting

Chi²/DoF = 0.0052
 R² = 0.99239

y0	0.91423	±0.08705
xc1	535.89477	±16.1576
w1	123.16487	±26.50699
A1	278.00639	±124.40003
xc2	585.91574	±4.86324
w2	62.12484	±22.96295
A2	88.78596	±78.60222
xc3	402.42857	±2.75617
w3	40.85969	±10.67092
A3	-30.29329	±7.43615
xc4	501.60018	±6.00577
w4	20.48109	±24.14487
A4	5.76123	±9.43269

Рис. 12. Спектр поглощения $Mg_{0.85}Ni_{0.15}O$.



Data: Data1_B
 Model: Lorentz
 Equation: $y = y_0 + (2 \cdot A / \pi) \cdot (w / (4 \cdot (x - x_c)^2 + w^2))$
 Weighting:
 y No weighting
 Chi²/DoF = 0.00014
 R² = 0.99713

y0	0.12043	±10900.81415
xc1	587.62453	±49.74114
w1	146.53847	±198.32837
A1	110.91475	±727.10887
xc2	746.78198	±1152.82641
w2	176.43228	±4117.12521
A2	33.76985	±2757.30654
xc3	-26253.2501	±4032807359.17116
w3	7212.58389	±-
A3	-21947.27291	±-
xc4	526.78929	±11554.91369
w4	181.85347	±38638.15492
A4	-2.88739	±1153.99409
xc5	510.3346	±7.12984
w5	73.90551	±90.81467
A5	32.69751	±169.91633

Рис. 13. Спектр поглощения $Mg_{0.1}Ni_{0.9}O$.