

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.  
Факультет наук о материалах

**Отчет по десятинедельному практикуму.**

**Исследование твёрдых растворов в системах оксидов  
 $\text{Li}_2\text{O-MnO}_x\text{-TiO}_2$ ,  $\text{LiO}_2\text{-CrO}_x\text{-TiO}_2$ ,  $\text{CrO}_x\text{-TiO}_2$**

Выполнили студенты I курса:  
Гиршевич Сергей  
Финкельберг Яша

Руководители:  
Жиров А.И.  
Брылёв О.А.  
Трусов Л.А.  
Григорьева А.В.

Москва, 2016 год

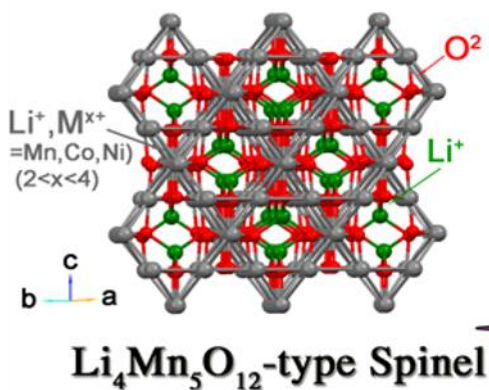
## Содержание

Содержание .....	2
1. Введение .....	3
2. Обзор литературы .....	3
2.1. Получение твёрдых растворов в системе оксидов $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}_x-\text{TiO}_2$ .....	3
3. Экспериментальная часть .....	3
3.1. Получение твёрдых растворов в системе оксидов $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}_x-\text{TiO}_2$ .....	3
3.2. Получение твёрдого раствора в системе оксидов $\text{LiO}_2-\text{CrO}_x-\text{TiO}_2$ .....	5
3.3. Получение твёрдых растворов в системе оксидов $\text{CrO}_x-\text{TiO}_2$ .....	5
4. Анализ результатов.....	6
4.1. Твёрдые растворы в системе оксидов $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}_x-\text{TiO}_2$ .....	6
4.2. Твёрдые растворы в системе оксидов $\text{LiO}_2-\text{CrO}_x-\text{TiO}_2$ .....	8
4.3. Твёрдые растворы в системе оксидов $\text{CrO}_x-\text{TiO}_2$ .....	10
5. Выводы .....	11
6. Список использованной литературы .....	12
Благодарности .....	12

## 1. Введение

Цели работы:

- Получить базовые навыки работы в лаборатории
- Получить базовые навыки обработки результатов РФА
- Синтезировать ряд твердых растворов в системах оксидов  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}_x-\text{TiO}_2$ ,  $\text{LiO}_2-\text{CrO}_x-\text{TiO}_2$ ,  $\text{CrO}_x-\text{TiO}_2$ , пронаблюдать за изменением окраски в зависимости от концентрации титана.
- Сделать выводы о наличии либо отсутствии замещения на основании результатов РФА и расчета параметров кристаллической решетки при помощи закона Вегарда.



Из анализа данных по ионным кристаллографическим радиусам видно, что значение ионного радиуса  $\text{Ti}^{+4}$  ( $0,062 \pm 0,003$  нм) далеко от  $\text{Mn}^{+2}$  ( $0,083 \pm 0,002$  нм),  $\text{Mn}^{+4}$  ( $0,050 \pm 0,004$  нм), однако  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  обладают одинаковой структурой, и значение ионного радиуса  $\text{Cr}^{+3}$  ( $0,061 \pm 0,001$  нм) близко к значению ионного радиуса для  $\text{Ti}^{+4}$  ( $0,062 \pm 0,003$  нм), однако в структурах  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  заметны довольно сильные отличия.

Таким образом, оценить возможность существования искомым твердых растворов и шпинелей заранее представляется затруднительным, и необходимо экспериментальное изучение.

## 2. Обзор литературы

### 2.1. Получение твёрдых растворов в системе оксидов $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}_x-\text{TiO}_2$

Физические свойства оксидов марганца в последнее время представляют большой интерес ввиду перспективности потенциального применения этих материалов для высокоплотной магнитной записи, в электрохимических устройствах, химической промышленности и т. п. Также оксиды  $\text{Li}-\text{Mn}$  используются для литиевых аккумуляторов за счет малой себестоимости. Специфика поведения марганецсодержащих смешанных оксидов связана с их способностью к потере или присоединению кислорода в определенных температурных интервалах и средах с соответствующим этому изменением степени окисления ионов марганца. Что может приводить к расслоению сплавов. Еще одна проблема, проблема с которой можно столкнуться: возгонка  $\text{Li}_2\text{O}$ , которая происходит при 1000 градусах Цельсия. Кристаллическая структура шпинелей, в которых происходит замещение, соответствует следующему:  $\text{Li}[\text{Li}_{0,33}\text{Mn}_{1,67}]\text{O}_4$  и  $\text{Li}[\text{Li}_{0,33}\text{Ti}_{1,67}]\text{O}_4$ .

## 3. Экспериментальная часть

### 3.1. Получение твёрдых растворов в системе оксидов $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}_x-\text{TiO}_2$ .

Для получения твердого раствора в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}_x-\text{TiO}_2$  было решено использовать метод механической гомогенизации путем растирания в керамической ступке.

Были взяты навески следующих веществ:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (в модификации рутила);  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  был синтезирован на месте из  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Навески были рассчитаны для получения 400 мг конечного продукта.

Навески веществ рассчитывались по формулам:

$$m(\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}), \text{ мг} = [400/\text{M}(\text{Li}_4\text{Mn}_{5x}\text{Ti}_{5(1-x)}\text{O}_{12})] * 5 * x * \text{M}(\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3), \text{ мг} = [400/\text{M}(\text{Li}_4\text{Mn}_{5x}\text{Ti}_{5(1-x)}\text{O}_{12})] * 2 * \text{M}(\text{Li}_2\text{CO}_3)$$

$$m(\text{TiO}_2), \text{ мг} = [400/\text{M}(\text{Li}_4\text{Mn}_{5x}\text{Ti}_{5(1-x)}\text{O}_{12})] * 5 * (1-x) * \text{M}(\text{TiO}_2)$$

Таблица 1. Рассчитанные массы навесок для получения  $\text{Li}_4\text{Mn}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_4$

Вещество	$m(\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}),$ мг	$m(\text{Li}_2\text{CO}_3),$ мг	$m(\text{TiO}_2),$ мг
$\text{Li}_4\text{Mn}_{0,25}\text{Ti}_{4,75}\text{O}_{12}$	34,9	128,2	329,2
$\text{Li}_4\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{4,5}\text{O}_{12}$	69,5	127,7	310,7
$\text{Li}_4\text{Mn}_{0,75}\text{Ti}_{4,25}\text{O}_{12}$	103,8	127,2	292,3
$\text{Li}_4\text{MnTi}_4\text{O}_{12}$	137,9	126,8	274,1
$\text{Li}_4\text{Mn}_{1,25}\text{Ti}_{3,75}\text{O}_{12}$	171,7	126,3	256,0
$\text{Li}_4\text{Mn}_{1,5}\text{Ti}_{3,5}\text{O}_{12}$	205,3	125,8	238,0
$\text{Li}_4\text{Mn}_{1,75}\text{Ti}_{3,25}\text{O}_{12}$	238,6	125,4	220,2
$\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	271,7	124,9	202,5
$\text{Li}_4\text{Mn}_{2,25}\text{Ti}_{2,75}\text{O}_{12}$	304,6	124,4	185,0
$\text{Li}_4\text{Mn}_{2,5}\text{Ti}_{2,5}\text{O}_{12}$	337,2	124,0	167,5
$\text{Li}_4\text{Mn}_{2,75}\text{Ti}_{2,25}\text{O}_{12}$	369,5	123,5	150,2
$\text{Li}_4\text{Mn}_3\text{Ti}_2\text{O}_{12}$	401,7	123,1	133,1
$\text{Li}_4\text{Mn}_{3,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_{12}$	433,6	122,6	116,0
$\text{Li}_4\text{Mn}_{3,5}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_{12}$	465,2	122,2	99,1
$\text{Li}_4\text{Mn}_{3,75}\text{Ti}_{1,25}\text{O}_{12}$	496,7	121,7	82,3
$\text{Li}_4\text{Mn}_4\text{TiO}_{12}$	527,9	121,3	65,6
$\text{Li}_4\text{Mn}_{4,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_{12}$	558,9	120,9	49,0
$\text{Li}_4\text{Mn}_{4,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{12}$	589,6	120,4	32,6
$\text{Li}_4\text{Mn}_{4,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_{12}$	620,2	120,0	16,2

Так как суммарная масса  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , необходимая для эксперимента, равна 6,34 г, то в соответствии с этим были взяты навески  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в количестве 12,81 г и 7,55 г соответственно. Далее  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  был растворен в 100 мл воды в 500 мл стакане без нагревания.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  был растворен в 200 мл воды в 200 мл стакане только после нагревания. Далее раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  был вылит в стакан с раствором  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . После чего наблюдалось резкое помутнение раствора с последующим выпадением осадка белыми хлопьями. После остановки выпадения осадка был слита большая часть надосадочной жидкости. Далее проводилось фильтрование на стеклянном фильтре. После третьего промывания проба на сульфат-ионы хлоридом бария не давала помутнения. В конце было проведено промывание этиловым спиртом.

Далее в нужное количество  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  тщательно перетиралось в фарфоровой ступке. После чего проводилось прокаливание в алундовом тигле на газовой горелке в течении 10 минут после прекращения изменения цвета и выделения газа. Причина

выделения газа - разложение карбоната лития с выделением углекислого газа и разложение оксалата марганца с выделением воды и углекислого газа. Также в это время могло происходить окисление марганца. Далее полученная смесь еще раз перетиралась и отправлялась на отжиг в электропечи в течение 2 часов при 900 и 1200 градусов, перед вторым отжигом смесь перетиралась заново.

### 3.2 Получение твёрдого раствора в системе оксидов $\text{LiO}_2\text{-CrO}_x\text{-TiO}_2$

Для твердого раствора в системе  $\text{LiO}_2\text{-CrO}_x\text{-TiO}_2$  было решено использовать метод механической гомогенизации путем перетирания в керамической ступке.

Были взяты навески следующих веществ:  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  (в модификации рутила). Навески были рассчитаны для получения 400 мг конечного продукта  $\text{Li}_4\text{Cr}_{5x}\text{Ti}_{5(1-x)}\text{O}_4$ .

Навески веществ рассчитывались по формулам:

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}), \text{ мг} = [400/M(\text{Li}_4\text{Cr}_{5x}\text{Ti}_{5(1-x)}\text{O}_4)] * 5 * x * M(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{Li}_2\text{CO}_3), \text{ мг} = [400/M(\text{Li}_4\text{Cr}_{5x}\text{Ti}_{5(1-x)}\text{O}_{(12-2,5x)})] * 2 * M(\text{Li}_2\text{CO}_3)$$

$$m(\text{TiO}_2), \text{ мг} = [400/M(\text{Li}_4\text{Cr}_{5x}\text{Ti}_{5(1-x)}\text{O}_{(12-2,5x)})] * 5 * [1-x] * M(\text{TiO}_2)$$

Таблица 3. Рассчитанные массы навесок для получения  $\text{ZnMn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$

Вещество	$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}),$ мг	$m(\text{Li}_2\text{CO}_3),$ мг	$m(\text{TiO}_2),$ мг
$\text{Li}_4\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_{2,5}\text{O}_{10,75}$	1064,4	131,5	177,7

Методика, по которой проводились дальнейшие действия, подробно описана выше. Единственное изменение заключалось в том, что прокаливание проводилось под тягой, так как происходило разложение сульфата.

### 3.3 Получение твёрдых растворов в системе оксидов $\text{CrO}_x\text{-TiO}_2$

Для получения твёрдых растворов в системе оксидов  $\text{CrO}_x\text{-TiO}_2$  было решено использовать метод механической гомогенизации путем перетирания в фарфоровой ступке.

Были взяты навески следующих веществ:  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{TiO}_2$ . Навески были рассчитаны для получения 200 г конечного продукта  $\text{Cr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_{(2-0,5x)}$

Навески веществ рассчитывались по формулам:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7), \text{ мг} = [200/M(\text{Cr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_{(2-0,5x)})] * 0,5 * x * M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

$$m(\text{TiO}_2), \text{ мг} = [200/M(\text{Cr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_{(2-0,5x)})] * [1-x] * M(\text{TiO}_2)$$

Таблица 4. Рассчитанные массы навесок для получения  $\text{Cr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_{(2-0,5x)}$

x=	$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7), \text{ мг}$	$m(\text{TiO}_2), \text{ мг}$
0,1	29,6	180,9
0,2	59,6	161,6
0,3	89,8	142,1
0,4	120,4	122,4

0,5	151,3	102,6
0,6	182,5	82,5
0,7	214,0	62,2
0,8	245,8	41,7
0,9	278,0	20,9

Методика, по которой проводились дальнейшие действия, подробно описана выше.

#### 4. Анализ результатов

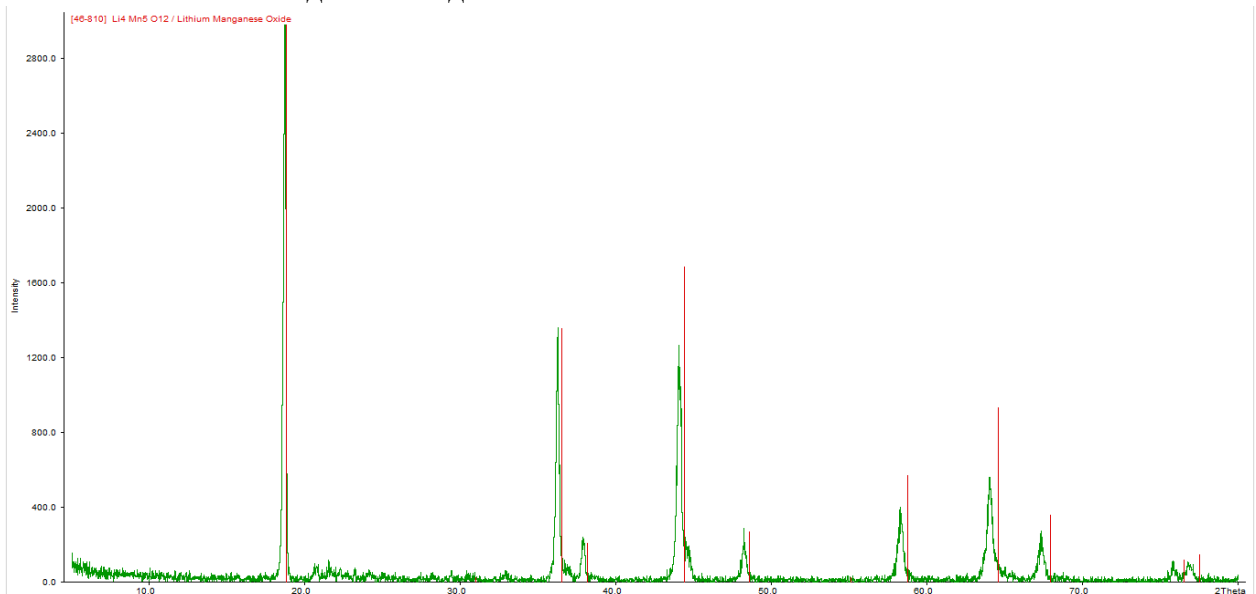
При обработке данных РФА использовалась программа WinXPOW для выяснения фазового состава образца.

##### 4.1. Твёрдые растворы в системе оксидов $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}_x-\text{TiO}_2$

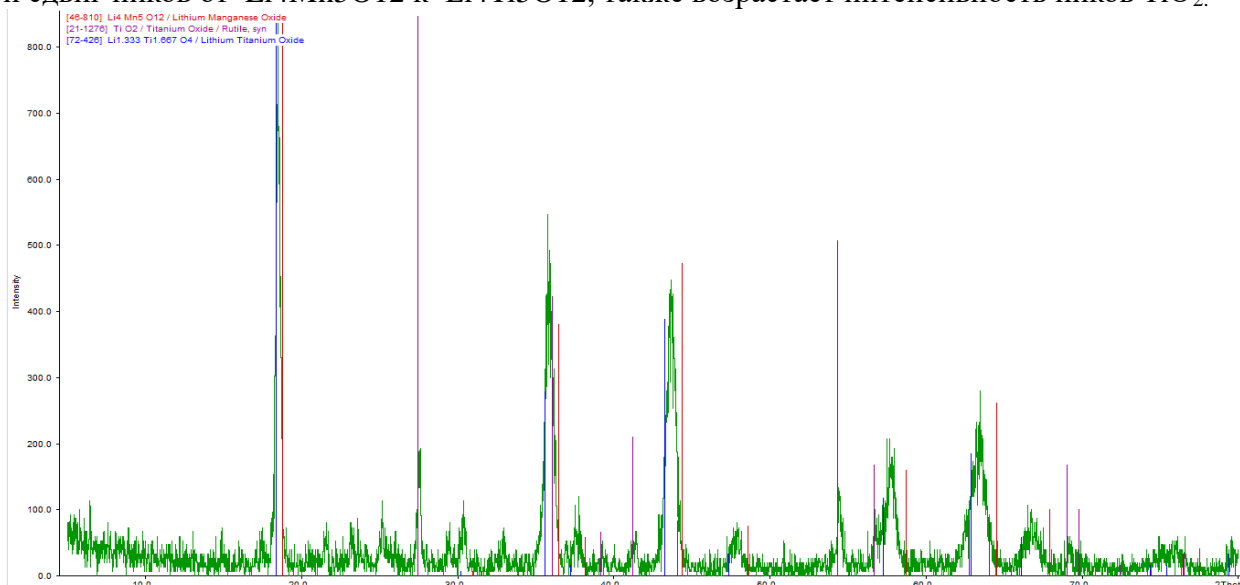


1) При температуре отжига  $900^\circ\text{C}$ :

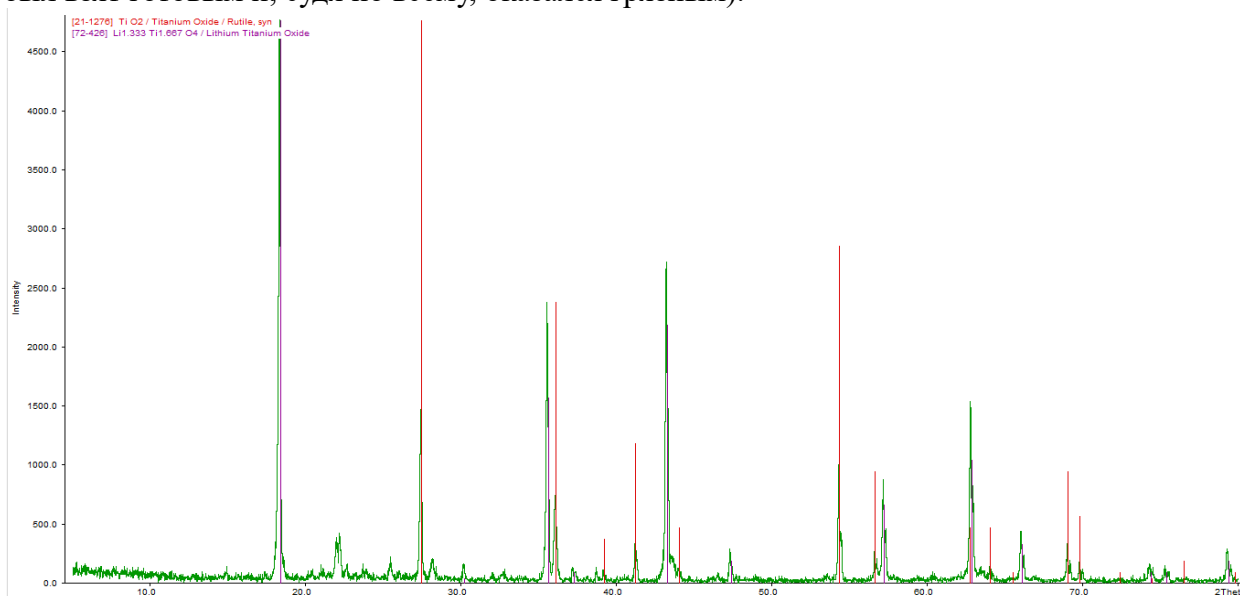
При содержании марганца от 95 до 65 процентов кристалличность хорошая. Заметно наличие одной фазой с кристаллической решеткой, близкой к  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ , при уменьшении содержания марганца пики сдвигаются в сторону более малых углов. Также заметны небольшие остатки исходных оксидов.



При содержании марганца от 60 до 35 процентов происходит ухудшение кристалличности и сдвиг пиков от  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  к  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , также возрастает интенсивность пиков  $\text{TiO}_2$ .



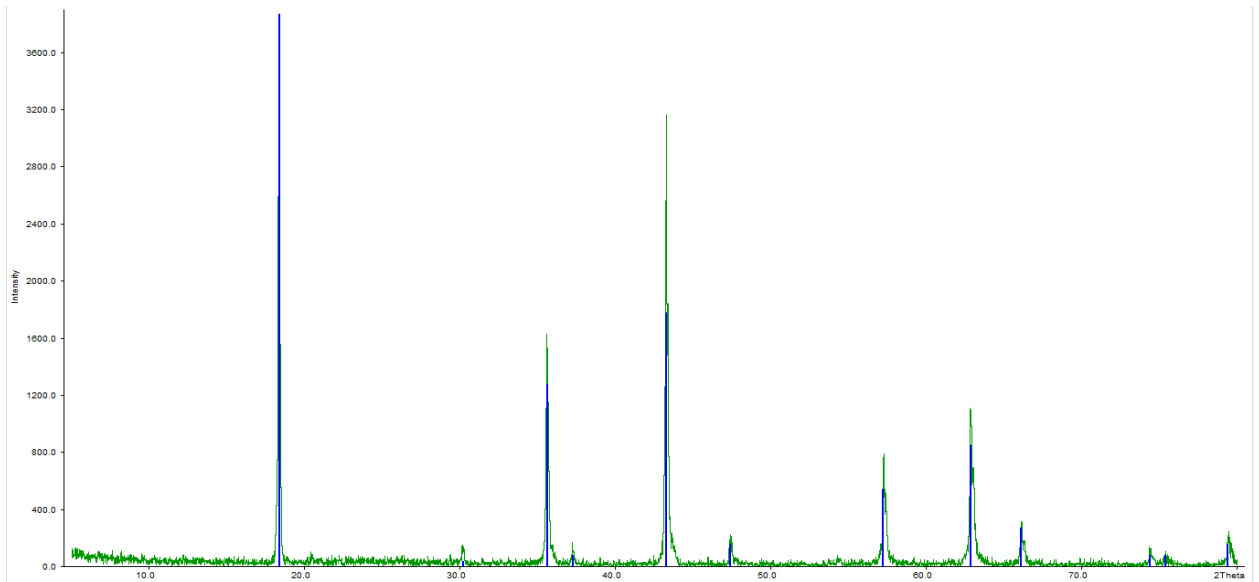
При содержании марганца от 30 до 5 процентов кристалличность хорошая. Пики близки к  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , но также видны пики  $\text{TiO}_2$ . (примесные пики между 20 и 30 связаны с тем, что оксалат, который был использован для 5, 10, 15 и 20 процентов, не был синтезирован, а был взят готовым и, судя по всему, оказался грязным).



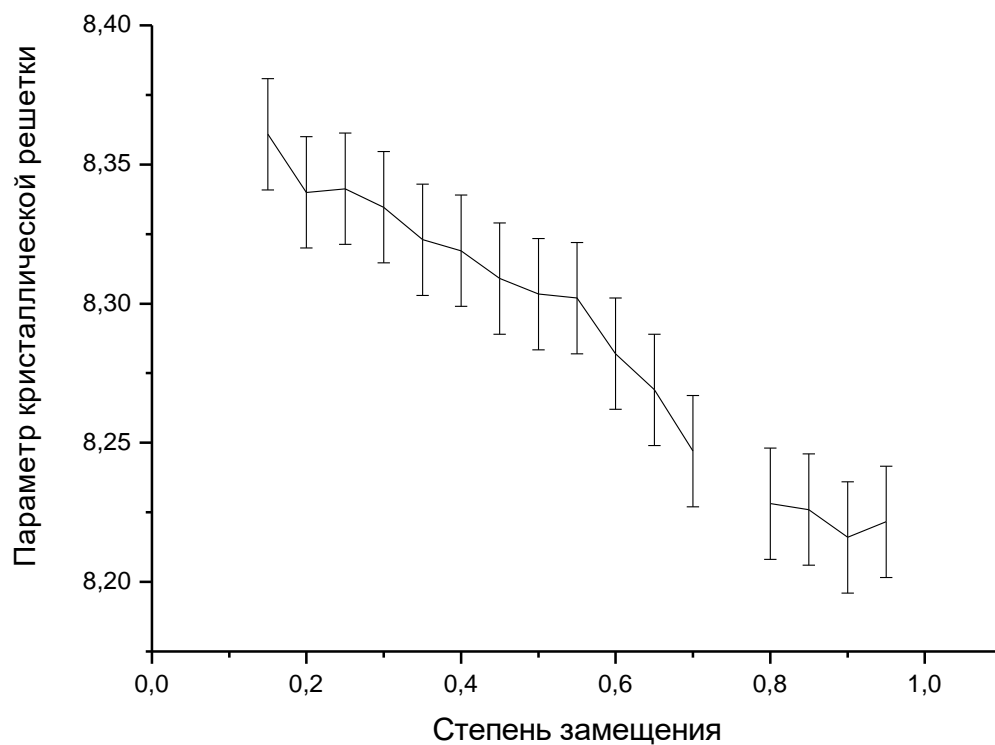
Нет признаков расслоения.

2) При температуре отжига  $1200^\circ\text{C}$ :

Образцы обладают хорошей кристалличностью. Заметно наличие одной фазы – твердого раствора с кристаллической решеткой, при меньшем содержании марганца близкой к  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_4$ , при большем –  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_4$ . И масса образцов не меняется, что свидетельствует, что  $\text{Li}_2\text{O}$  не возгоняется из данного раствора, который частично образуется уже при  $900^\circ\text{C}$ , что ниже температуры возгонки.



Расчет параметров кристаллической решетки не противоречат закону Vegarda (0.05, 0.1 и 0.75 не были учтены из-за плохого РФА). Что означает, что происходило полное сплавление. Также видно, что расслоения не происходит и марганец остается в степени окисления +4.



#### 4.2. Твёрдые растворы в системе оксидов $\text{LiO}_2\text{-CrO}_x\text{-TiO}_2$

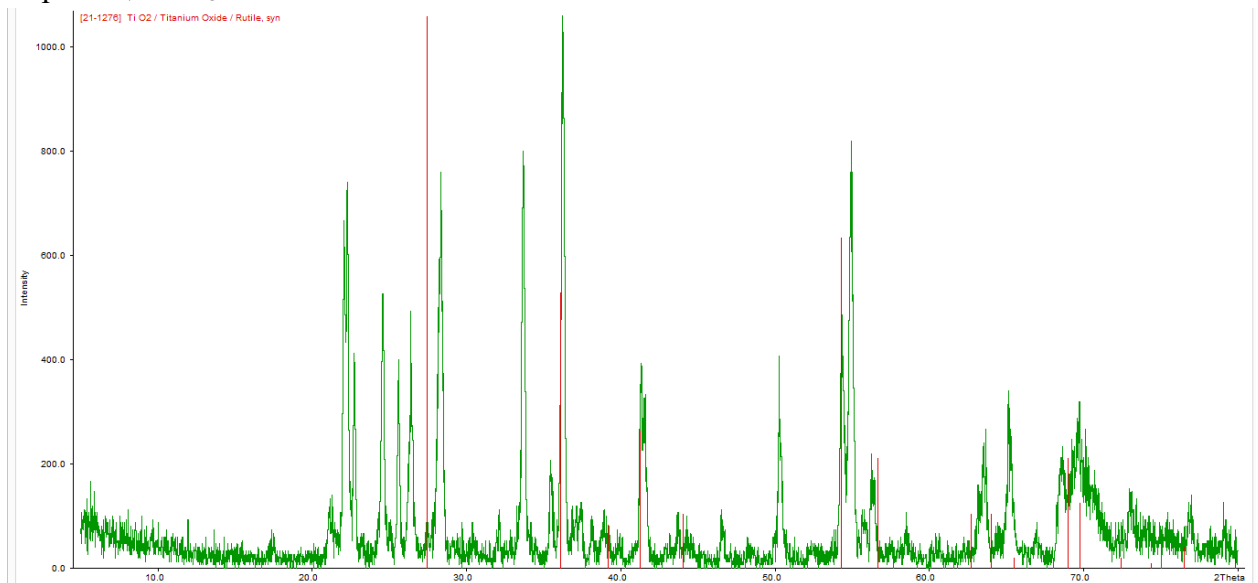
Конечный продукт:





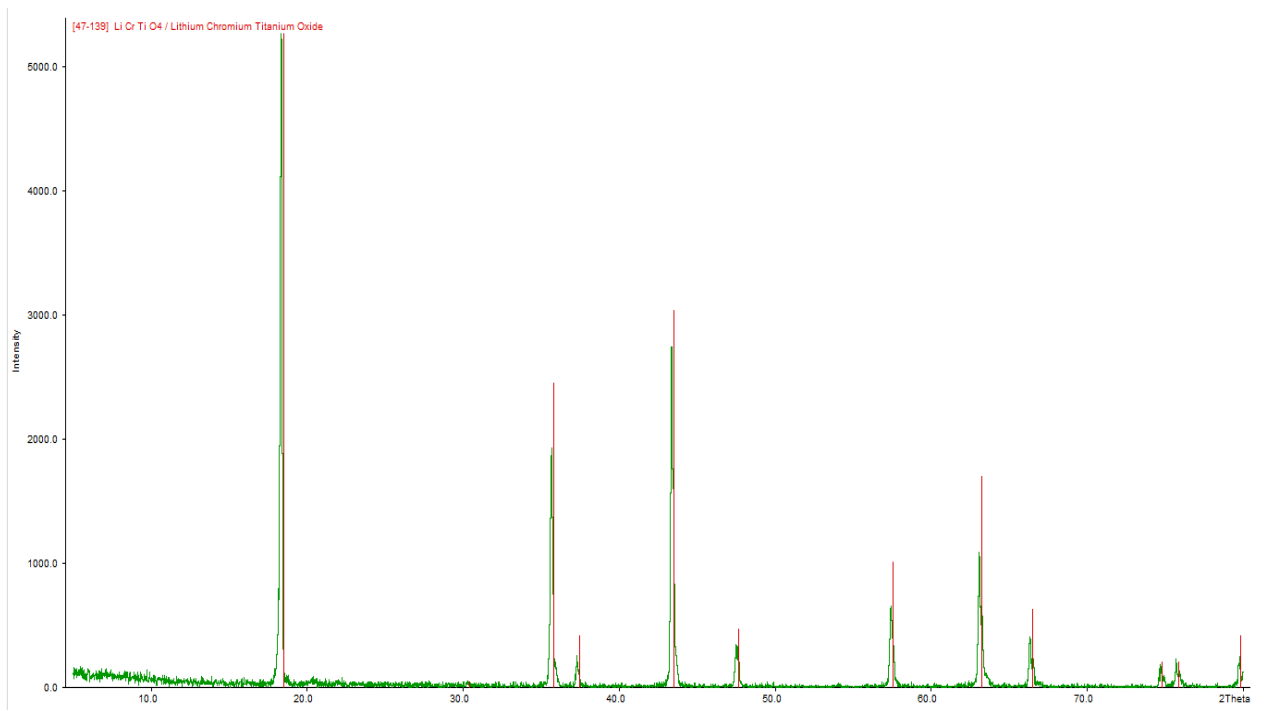
1) При температуре отжига 900°C:

Образцы не обладают хорошей кристалличностью, видно присутствие многих фаз, например  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{LiO}_2$ .

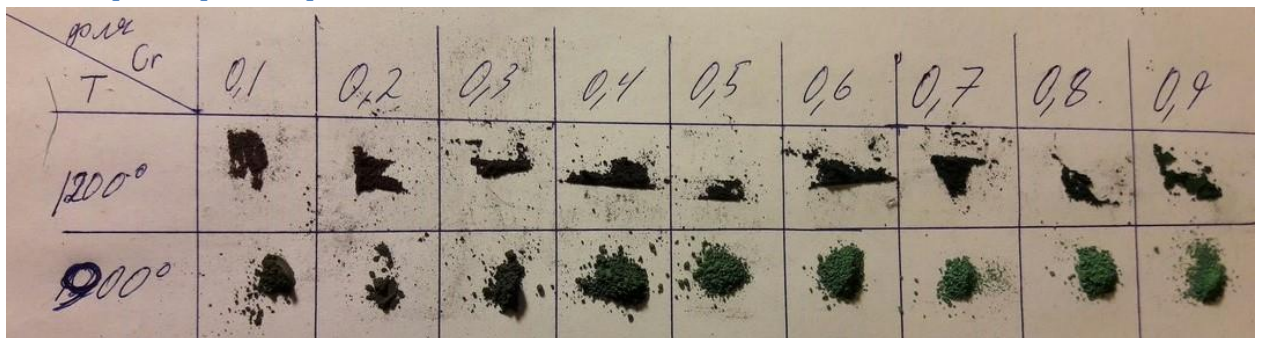


2) При температуре отжига 1200°C:

Образец обладает хорошей кристалличностью. Заметно наличие одной фазы  $\text{Li}_4\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_{2,5}\text{O}_{10,75}$ .

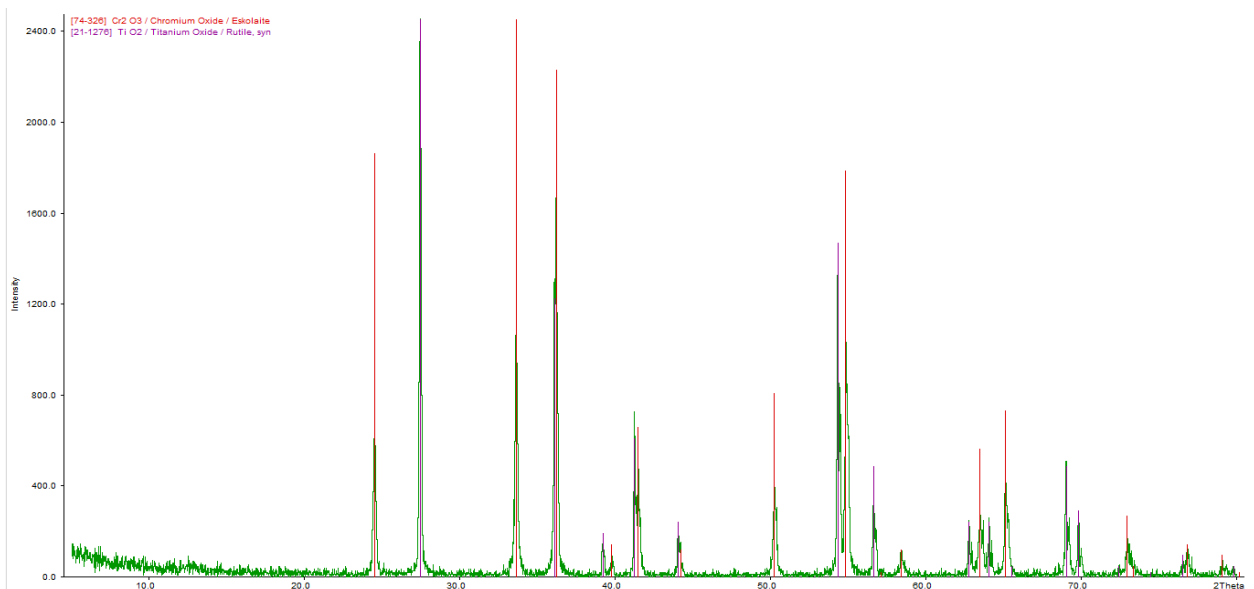


### 4.3 Твёрдые растворы в системе оксидов $\text{CrO}_x\text{-TiO}_2$



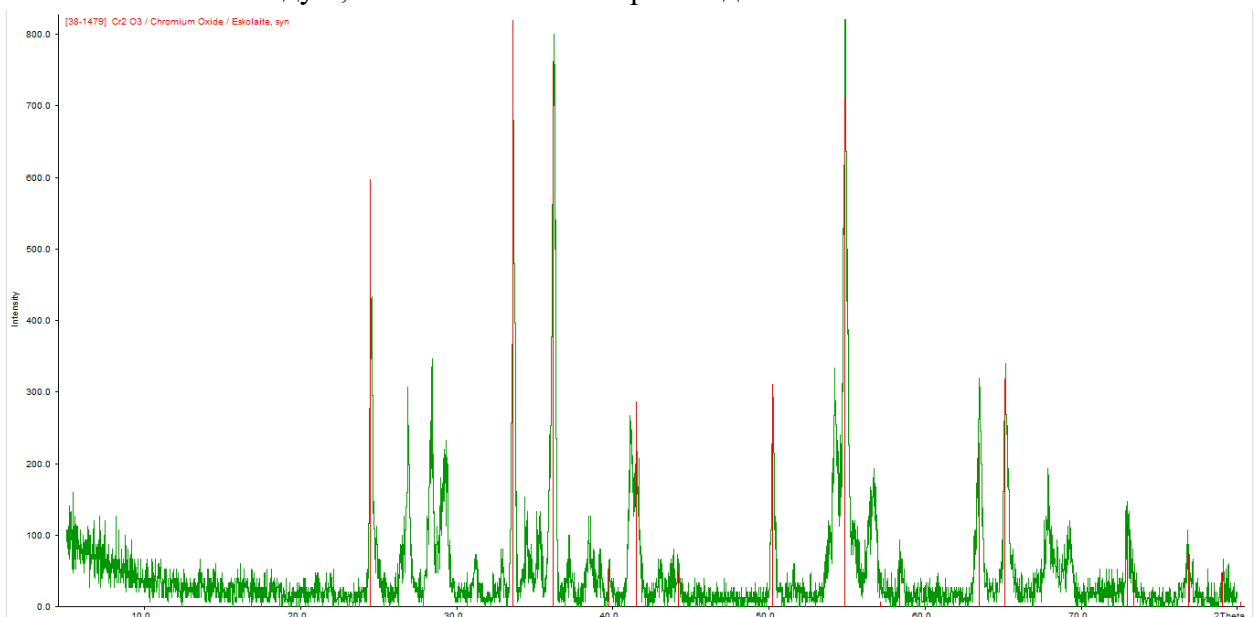
1) При температуре отжига 900°С:

Заметно наличие двух фаз:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , из чего можно сделать вывод, что образование твердого раствора при данной температуре не происходит. Все имеющиеся пока совпадают с пиками оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$



2) При температуре отжига 1200°C:

Образцы обладают весьма плохой кристалличностью. Дифракционная картина значительно меняется: сохраняются пики, соответствующие Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пики TiO<sub>2</sub> пропадают. Однако значительная часть непокрытых пиков является пиками обожжённого рутила. Оставшиеся пики почти полностью подходят под соединение Ti<sub>10</sub>O<sub>19</sub>, однако восстановление титана крайне маловероятно. Среди карточек нет ни одного соединения Ti с Cr, которые подошли бы под наши пики. И самый главный аргумент – при изменении соотношений веществ пики не сдвигаются, а только растут по высоте в противоречии закону Вейгарда. Из всего вышесказанного следует, что сплавления не происходит.



## 5. Выводы

- В системе Li<sub>4</sub>Mn<sub>5x</sub>Ti<sub>5(1-x)</sub>O<sub>12</sub> при 900° С начинается сплавление, для большого содержания марганца (более 0,65) сплавление происходит лучше, при меньших содержаниях марганца при данной температуре заметны остатки оксида титана. При 1200° С твердый раствор образуется при любом x. Также видно, что Li<sub>2</sub>O не возгоняется (не одно из соединений титана с марганцем, в который Li отсутствует, не подходит под рентгенограмму). С

увеличением концентрации марганца окраска становится более темной, заметная разница есть при  $x$  от 0,05 до 0,2.

- В системе  $\text{Li}_4\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_{2,5}\text{O}_{10,75}$  образование однофазного твердого раствора при  $900^\circ\text{C}$  не происходит. При  $1200^\circ\text{C}$  твердый раствор образуется.
- Сплавление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с  $\text{TiO}_2$  ни при  $900^\circ\text{C}$ , ни при  $1200^\circ\text{C}$  растворов не дало.
- При спекании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с  $\text{TiO}_2$  в соотношении 1:1 сплавления не происходило. Однако при добавление к этой смеси  $\text{Li}_2\text{O}$ , в соотношении 4:5 к исходной смеси, происходит полное сплавление. Обуславливается это, вероятно, разной структурой оксидов титана и хрома с одной стороны и одинаковой структурой их соединений с оксидом лития с другой стороны.

## 6. Список использованной литературы

- 1 А. Вест «Химия твёрдого тела» под редакцией Ю.Д.Третьякова, Москва, «Мир», 1988
- 2 «Бинарные системы тугоплавких оксидов»
- 3 Вестник московского университета, сер.2. химич. 2008. Т.49 №6
- 4 Справочник химика (т. 3). М: Химия, 1965.
- 5 M.A. Arillo, G. Cuello, M.L. López, P. Martín, C. Pico, M.L. Veiga Structural characterisation and physical properties of  $\text{LiMMnO}_4$  ( $M = \text{Cr}, \text{Ti}$ ) spinels, Solid State Sciences 7 (2005) 25–32
- 6 Sv. Ivanova • E. Zhecheva • D. Nihtianova • R. Stoyanova, Nano-domain structure of  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  spinel, J Mater Sci (2011)

## Израсходованные вещества, разбитая посуда

Вещество	Всего израсходовано, г
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	13
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	3
$\text{TiO}_2$	5
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2

1 разбитая керамическая ступка

## Благодарности

Мы хотим выразить искреннюю благодарность:

- Жирову Александру Ивановичу за полезные указания по работе и грамотное руководство.
- Лебедеву Василию Александровичу за проведение РФА.
- Дорофееву Сергею Геннадьевичу за отжиг образцов в печи.

- Брылёву Олегу Александровичу, Трусову Льву Артемовичу и Григорьевой Анастасии Вадимовне за помощь в проведении исследований.
- Беловой Алине и Гончаровой Анне за помощь в обработке данных РФА.
- Береговой Галине Давыдовне, Смирнову Евгению Васильевичу за помощь в практике и предоставление оборудования и реактивов.
- Колесник Ирине Валерьевне за помощь в обработке результатов.