

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова*

*Факультет наук о материалах*

**Синтез и исследование твёрдых растворов оксида марганца в оксиде алюминия состава  $Mn_xAl_{2-x}O_3$  и замещённых шпинелей состава  $Mg_{1-x}Mn_xAlO_4$**

Отчёт по десятинедельному практикуму

Выполнили:

Студенты I курса ФНМ МГУ

Орлова Анастасия

Киселёва Анна

Руководители:

Жиров А.И.

Брылёв О.А.

Зыкин М.А.

Григорьева А.В.

Москва, 2017

# Содержание

1. Введение.....	3
2. Литературный обзор .....	4
2.1 Оксид алюминия.....	4
2.2 Оксиды марганца .....	4
2.3 Встраивание $Mn^{3+}$ в структуру магний-алюминиевой шпинели.....	5
2.4 Рентгенофазовый анализ .....	6
2.5 Закон Vegarda.....	8
3. Экспериментальная часть .....	9
3.1 Синтез твёрдых растворов в системе оксидов $MnO_x-Al_2O_3$ .....	9
3.2 Синтез шпинелей состава $Mg_{1-x}Mn_xAlO_4$ .....	13
4. Анализ результатов .....	15
4.1 Твёрдые растворы состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$ .....	15
4.1 Шпинели состава $Mg_{1-x}Mn_xAlO_4$ .....	17
5. Выводы .....	19
6. Список литературы .....	20

# 1. Введение

Цель:

Получение навыков неорганического синтеза кристаллических соединений и их исследования с помощью рентгенофазового анализа.

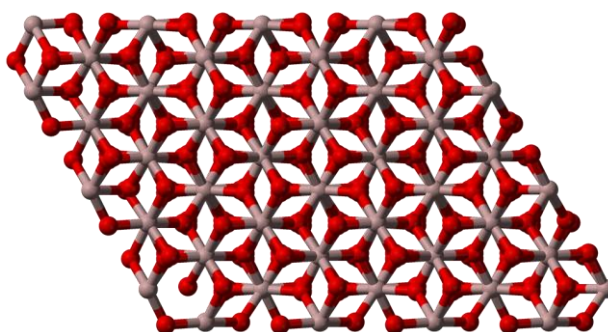
Задачи:

1. Изучить различные методы синтеза оксидных материалов
2. Синтезировать твёрдые растворы оксида марганца в оксиде алюминия состава  $Mn_xAl_{2-x}O_3$  с содержанием марганца  $x \leq 5\%$
3. Синтезировать шпинели состава  $Mg_{1-x}Mn_xAlO_4$  с содержанием марганца  $x \leq 0,25$
4. Исследовать фазовый состав полученных соединений с помощью рентгенофазового анализа (далее РФА)
5. Сделать выводы о наличии или отсутствии замещения на основе результатов РФА
6. Получить навыки работы в химической лаборатории
7. Получить навыки работы в программах Winxrow, Jana, Origin

## 2. Литературный обзор

### 2.1 Оксид алюминия

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – бесцветные растворимые в воде кристаллы. Амфотерный оксид. Единственной стабильной модификацией является  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  корунд. Структуру корунда рассматривают как гексагональную плотнейшую упаковку ионов  $\text{O}^{2+}$ , в которой  $\frac{2}{3}$  октаэдрических пустот заняты ионами  $\text{Al}^{3+}$ .



Структура корунда.  $\text{O}^{2-}$ -красный,  $\text{Al}^{3+}$ - серый

### 2.2 Оксиды марганца

$\text{MnO}$  – зелёные или серо-зелёные кристаллы кубической ( $a = 0,4448\text{нм}$ ) или гексагональной сингонии.

$\text{MnO}_2$  – чёрные или коричневые-чёрные кристаллы, имеющие тетрагональную структуру рутила. Параметра решётки:  $a = 4.4041\text{ нм}$ ,  $c = 2.8765\text{ нм}$ . Единственная стехиометрическая форма –  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (минерал пиролюзит). При осаждении водных растворов образуется гидрированный  $\text{MnO}_2$ .

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  – коричнево-чёрные кристаллы, имеющие структуру шпинели  $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$  (минерал гаусманит), где  $\text{Mn}^{2+}$  занимает тетраэдрические позиции,  $\text{Mn}^{3+}$ - октаэдрические позиции в кубической плотнейшей упаковке оксид-ионов.

$Mn_2O_3$  – коричнево-чёрные кристаллы. Образует несколько модификаций:  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  имеет ромбическую сингонию,  $\beta$ - $Mn_2O_3$  – кубическую,  $\gamma$ - $Mn_2O_3$  – тетрагональную.

Системы, содержащие оксиды марганца примечательны своей способностью к потере или приобретению кислорода с изменением степени окисления марганца при соответствующих температурных условиях. Поэтому марганецсодержащие системы (в том числе алюмо-марганцевая оксидная смесь) в последнее время представляют немалый интерес как катализаторы окисления углеводородов и оксида углерода II. Считается, что они могут стать достойной альтернативой катализаторам на основе благородных металлов, использующихся для очистки промышленных выбросов и выхлопных газов автомобилей от летучих органических веществ и оксида углерода II. Кроме того, физические свойства оксидов марганца представляют большой интерес ввиду перспективности потенциального применения этих материалов для высокоплотной магнитной записи.

### 2.3 Встраивание $Mn^{3+}$ в структуру магний-алюминиевой шпинели

Так как ионы  $Mn^{3+}$  и  $Al^{3+}$  имеют весьма близкие радиусы ( $r(Al^{3+}_{(КЧ=6)})=0,53\text{\AA}$ ,  $r(Mn^{3+}_{(КЧ=6)})=0,65\text{\AA}$ ), ионы марганца будут встраиваться в структуру корунда, образуя твёрдые растворы замещения. (Согласно правилу Юм-Розери образование твёрдого раствора возможно, если ионные радиусы замещённого и замещающего катионов отличаются не более чем на 15%). Так же ионы марганца могут встраиваться в структуру магний-алюминиевой шпинели с замещением ионов  $Al^{3+}$  ионами  $Mn^{3+}$ , либо с замещением  $Mg^{2+}$  ионами  $Mn^{2+}$ , так как позволяет разница в радиусах ионов ( $r(Mg^{2+}_{(КЧ=6)})=0,72\text{\AA}$ ,  $r(Mn^{2+}_{(КЧ=6)})=0,82\text{\AA}$ ). Таким образом, возможно образование соединений состава  $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$  и  $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$ .

## 2.4 Рентгенофазовый анализ

Надежным экспериментальным методом получения данных о структуре и динамике кристаллической решетки твердых тел в условиях таких внешних воздействий, как давление и температура, является рентгенофазовый анализ. Рентгеновские лучи исследуют кристалл, т е само соединение; в случае полиморфных тел рентгеновские лучи дают возможность различить отдельные модификации, свойственные данному веществу. Для исследования вещества требуется очень небольшое количество вещества, которое в процессе проведения аналитической операции не разрушается.

Основным методом рентгенофазового анализа служит метод порошка (метод Дебая-Шеррера), когда монохроматический пучок рентгеновских лучей направляют на поликристаллический образец. Так как кристаллы, из которых состоит образец, очень малы, то в исследуемом объеме образца их оказываются десятки миллионов. Следовательно, всегда имеются их любые ориентировки по отношению к лучу, в том числе и те, которые удовлетворяют закону Вульфа — Брэгга, устанавливающему зависимость между длиной волны рентгеновских лучей ( $\lambda$ ), межплоскостными расстояниями ( $d$ ) и углом скольжения пучка рентгеновских лучей ( $\theta$ ) по отношению к отражающей плоскости:

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

Форма пиков, в частности их ширина на полувысоте связана с размерами кристаллитов

согласно уравнению Шеррера:

$$\beta = \frac{K\lambda}{l \cos \theta}$$

Где  $l$  - средний размер кристаллов,  $K$  – безразмерный коэффициент формы частиц,  $\beta$  - ширина рефлекса на полувысоте (полная ширина на уровне половинной амплитуды).

Из этого уравнения, справедливого для кристаллитов не больше 0,1 — 0,2 мкм в диаметре, можно сделать вывод, что для малого размера кристаллитов будут наблюдаться уширенные пики.

## 2.5 Закон Вегарда

Закон Вегарда — эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов.



### 3. Экспериментальная часть

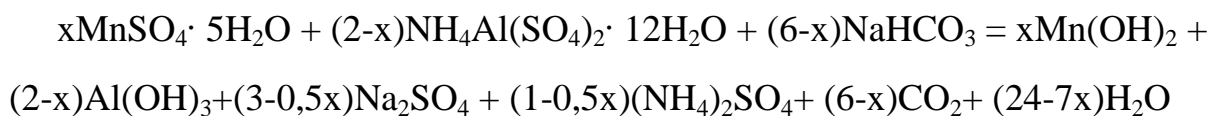
#### 3.1 Синтез твёрдых растворов в системе оксидов $MnO_x-Al_2O_3$

##### 3.1.1 Метод гидрокорбанотного соосаждения

Для получения твёрдых растворов состава  $Mn_xAl_{2-x}O_3$  был выбран химической гомогенизации путём соосаждения гидроксидов при действии гидрокарбоната натрия по следующим причинам:

- Оксалатный способ осаждения непригоден, поскольку алюминий образует устойчивый растворимый оксалатный комплекс.
- Осаждение гидроксидов нецелесообразно, так как при действии крепких щелочей гидроксид алюминия может раствориться.
- Метод аммиачного соосаждения применим только для трёхзарядных катионов, в то время как катион марганца двухзаряден.

Были взяты навески следующих веществ:  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,  $NaHCO_3$  (10% избыток). Навески были рассчитаны для получения 1 г конечного продукта с 20% избытком, в соответствии с уравнением реакции:

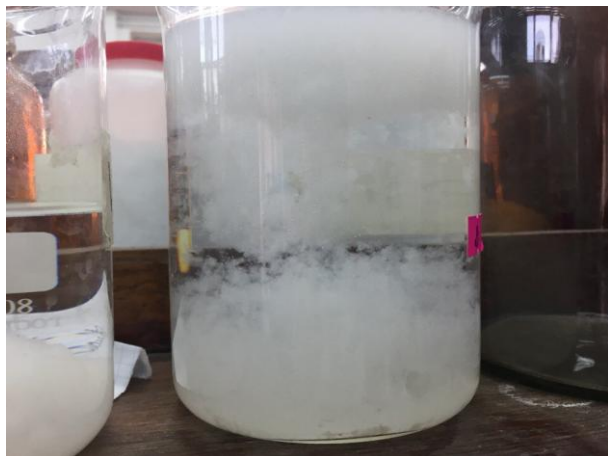


Результаты расчётов представлены в таблице 1.

Образец	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$ Масса, г	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ Масса, г	$NaHCO_3$ Масса, г
0,5%	8,84	0,03	4,94
1%	8,79	0,05	4,92
2%	8,34	0,1	4,86

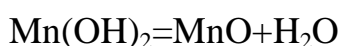
5%	8,28	0,27	4,79
----	------	------	------

Рассчитанные массы прекурсоров тщательно перетирались в ступке. Одновременно с этим кипятилась вода в химическом стакане объёмом 800 мл,

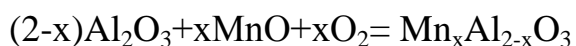


заполненном на  $\frac{3}{4}$ . Стакан ставился на магнитную мешалку и в него при постоянном перемешивании небольшими порциями всыпалась перетёртая смесь. При добавлении каждой порции наблюдалось вспенивание раствора, свидетельствующее о выделении

углекислого газа. После окончания выделения газа стакан снимался с магнитной мешалки. Осадку давали отстояться, затем декантировали его горячей водой до прекращения реакции на сульфат-ион (в пробирку наливалось небольшое количество промывных вод и добавлялся раствор хлорида бария). Когда раствор полностью был избавлен от сульфат-ионов, осадок фильтровался на бумажном фильтре, после чего сушился в сушильном шкафу и тщательно перетирался. Далее образец прокаливался на газовой горелке в несколько подходов, причём после каждого прокаливания тщательно перетирался для лучшей гомогенизации. В процессе прокаливания образовывалась смесь оксидов марганца и алюминия:



Далее смесь ещё раз тщательно перетиралась и отправлялась на отжиг при 900 и 1200 °С:



В процессе прокаливания и отжига марганец окислялся до 3+ кислородом воздуха и в последствии встраивался в структуру корунда в позиции алюминия. Массы образцов и их выходы представлены в таблице 2.

Образец	Масса, г	Выход, %
0,5%	0,45	45%
1%	0,53	53%
2%	0,55	55%
5%	0,59	59%

Для определения фазового состава полученные образцы были отправлены на рентгенофазовый анализ.

### 3.1.2 Сплавление твёрдых солей

Твердофазное спекание представляет собой метод механической гомогенизации. Берутся соли металлов, подверженные термическому разложению при относительно низких температурах (по возможности – достижимых в пламени горелки Бунзена), тщательно перетираются и разлагаются в фарфоровом тигле.



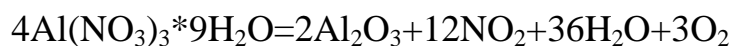
Мы брали двуводный оксалат марганца (температура разложения около 215°C) и девятиводный нитрат алюминия (температура разложения около 200°C). Навески рассчитывались из мольного соотношения х:2-х. Навески рассчитывались на 1 грамм конечного продукта. Результаты представлены в таблице 3.

Образец	$MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ Масса, г	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ Масса, г
0,5%	0,02	7,31
1%	0,04	7,28
2%	0,07	7,13
5%	0,17	6,77



изменения цвета вещества.

Вещества тщательно перетирались в ступке, затем несколько раз прокаливались в фарфоровом тигле на горелке Бунзена, причём после каждого прокаливания образцы перетирались для достижения лучшей гомогенизации конечной смеси. Прокаливание продолжалось до прекращения выделения газа и



Затем, так же, как и в предыдущем методе, образцы отправлялись на отжиг при 900 и 1200 °С. Массы образцов и их выходы представлены в таблице 4.

Образец	Масса, г	Выход, %
0,5%	0,93	93%
1%	0,85	85%
2%	0,89	89%
5%	0,92	92%

### 3.2 Синтез шпинелей состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AlO}_4$

Так же методом твердофазного спекания получали марганец-замещенные шпинели состава  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ . Методика идентична методике получения  $\text{Mn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$  с тем лишь изменением, что в систему был введен оксид магния, для чего был использован  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Результаты расчётов представлены в таблице 5.

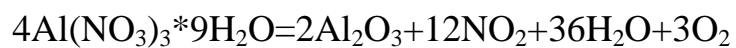


Образец	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Масса, г	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Масса, г	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Масса, г
x=0		3,38	1,15
x=0,05	0,08	6,58	2,3

x=0,1	0,16	6,41	2,3
x=0,2	0,32	6,08	2,3

Навески трёх солей перетирались, прокаливались и отжигались в печи. Массы образцов и выходы были представлены в таблице 6.

Образец	Масса, г	Выход, %
x=0	0,89	89%
x=0,05	0,87	87%
x=0,1	0,91	91%
x=0,2	0,86	86%



## 4. Анализ результатов

### 4.1 Твёрдые растворы состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$

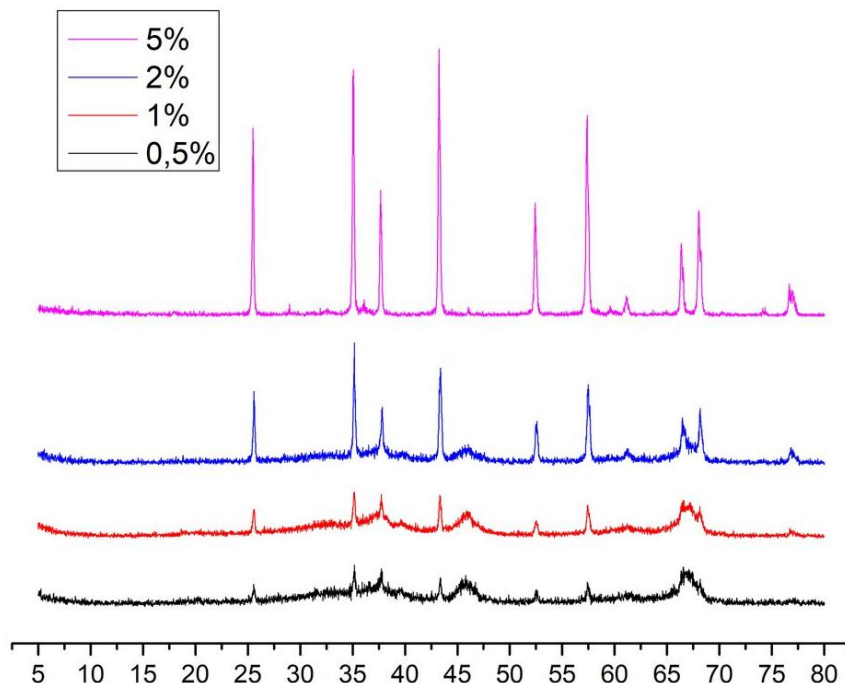


Рис.1. Сравнение рентгенограмм образцов с 0,5%, 1%, 2% и 5% содержанием Mn.

В ходе работы были получены 4 образца твердых растворов состава  $Mn_xAl_{2-x}O_3$  солярным содержанием Mn 0,5%, 1%, 2%, 5% отожженных при 900°C. На расположенных выше рентгенограммах образцов видно, что при увеличении концентрации марганца в образце увеличивается кристалличность образцов.

Проанализировав рентгенограмму образца с 5% содержанием марганца, мы обнаружили, что её пики совпадают с пиками корунда со смещением влево, из чего можно сделать вывод, что ионы  $Mn^{3+}$  будут встраиваться в позиции катионов  $Al^{3+}$ . Так как ионный радиус  $Mn^{3+}$  больше ионного радиуса  $Al^{3+}$  межплоскостные расстояния и параметр решётки должны увеличиваться, а значит по закону

Брэгга-Вульфа, пики должны сдвигаться к меньшим углам, что мы и наблюдали на рентгенограмме.

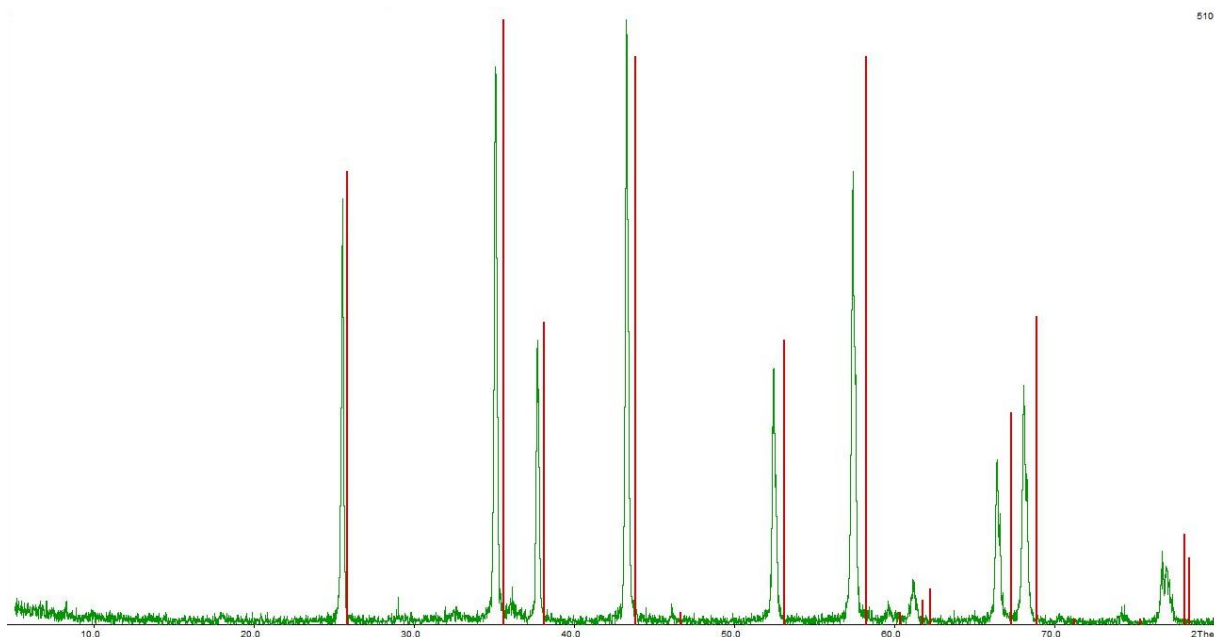


Рис.2.Рентгенограмма образца с 5% содержанием Mn.

Лишних пиков на рентгенограмме нет, имеются незначительные шумы, которые могут быть связаны с дефектом кристалла, из чего мы можем сделать вывод, что образуется однофазная система.



#### 4.1 Шпинели состава $Mg_{1-x}Mn_xAlO_4$

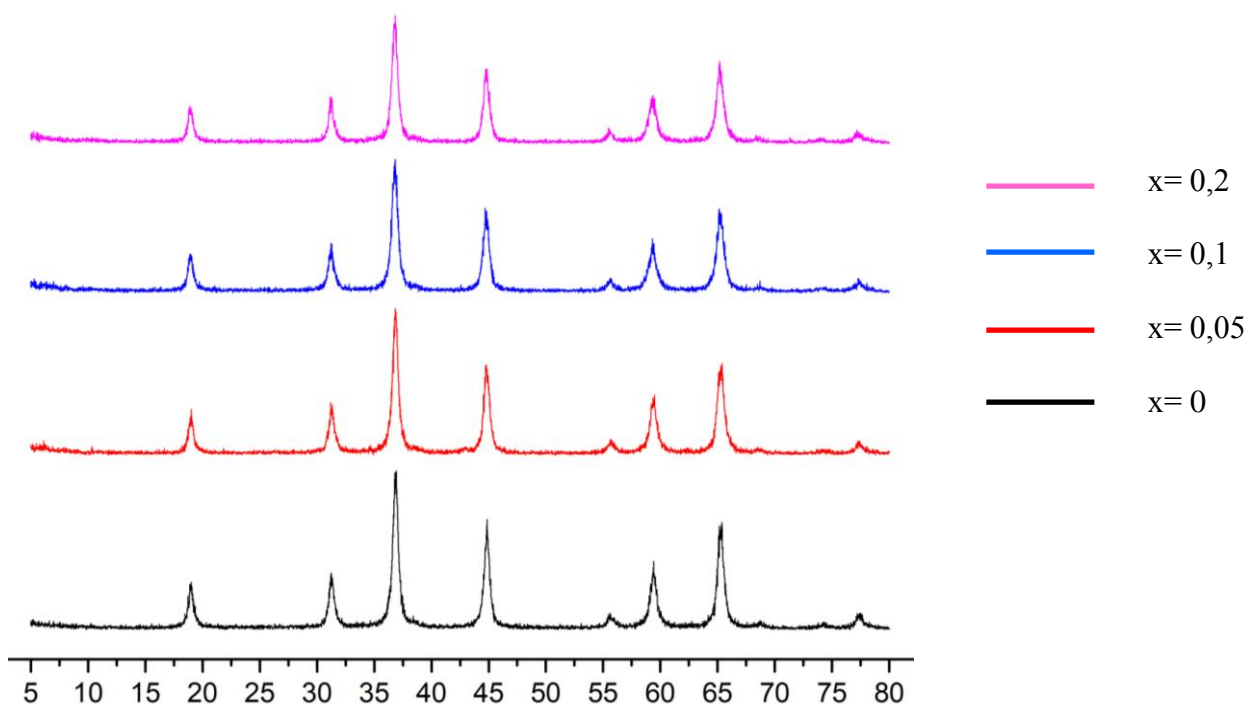


Рис.3. Сравнение рентгенограмм образцов с  $x=0$ ;  $x=0,05$ ;  $x=0,1$ ;  $x=0,2$ ;

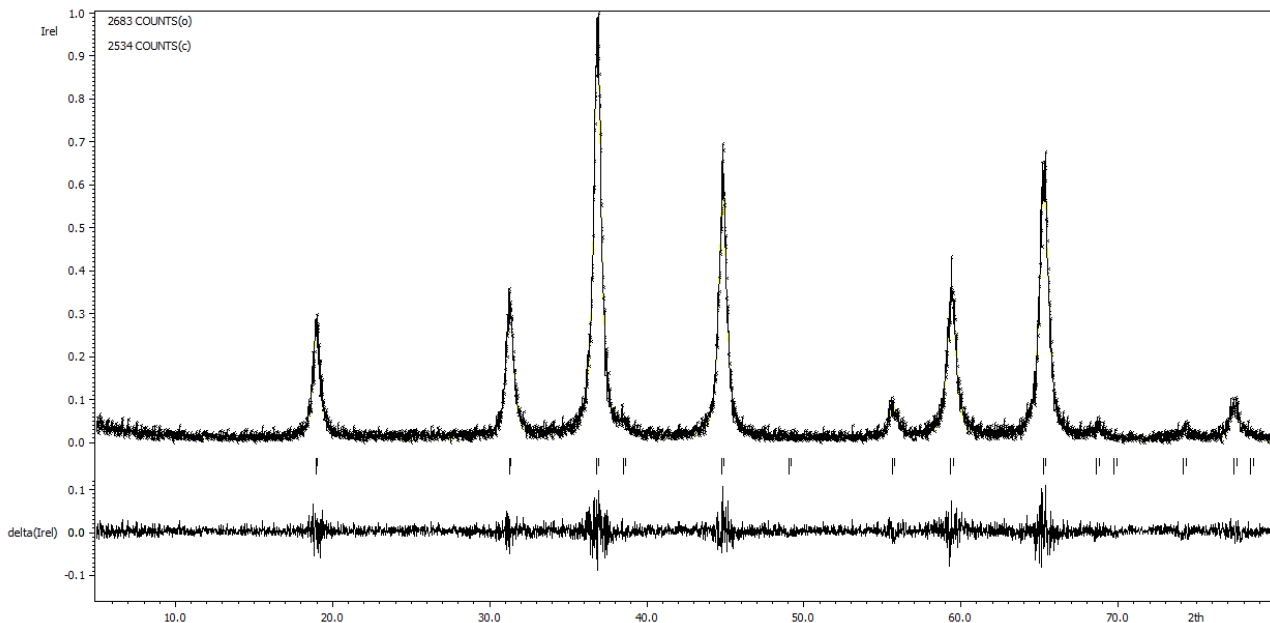


Рис.4. Рентгенограмма для  $Mn_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$

В ходе работы были получены 4 образца шпинели состава  $Mg_{1-x}Mn_xAlO_4$ , с  $x$  равными 0, 0,05, 0,1, 0,2, и отожженных при  $900^\circ C$ . На расположенных выше рентгенограммах образцов видно, что при увеличении концентрации марганца в образце усиливается смещение пиков влево, что также объясняется замещением катионов  $Mg^{2+}$

ионами  $Mn^{2+}$ . Ион  $Mn^{2+}$  более крупный, чем ион  $Mg^{2+}$  из чего стоит ожидать увеличения межплоскостного расстояния и уменьшения угла рассеяния.

Зависимость параметра решетки  $a$  от содержания марганца приведена на Рис.5.

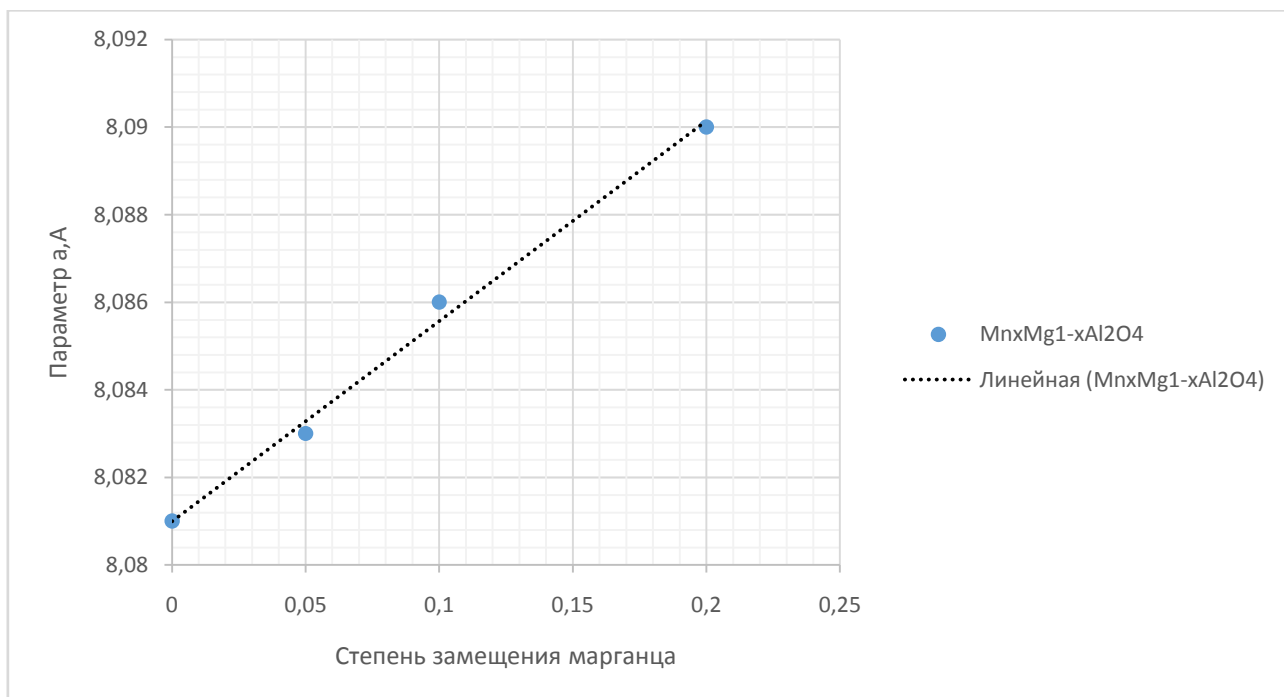


Рис.5. Зависимость параметра решетки  $a$  от содержания марганца приведена Рис.5.

Как можно увидеть между параметром кристаллической решётки  $a$  и долей марганца существует линейная зависимость, что свидетельствует о соблюдении закона Вегарда для этих соединений.

## 5. Выводы

1. Шпинели состава  $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$  и оксидные системы  $Mn_xAl_{2-x}O_3$  были синтезированы различными методами
2. Приобретены навыки работы с программой WinXPow и обработки результатов анализов с ее помощью (нахождение подходящих соединений, уточнение положения пиков, расчет параметров элементарной ячейки)
3. Приобретены навыки работы в химической лаборатории, а также навыки командной работы
4. При увеличении доли допирующего агента увеличивается интенсивность окраски
5. Параметр элементарной ячейки линейно растет при увеличении концентрации замещающего иона при постоянной температуре, что свидетельствует о справедливости закона Vegard для исследуемых соединений

## 6.Список литературы

- a. Справочник химика (т.3) М: Химия, 1965 г.
- b. «Неорганическая химия», Ю.Д. Третьяков., “Химия”, М., 2001
- c. Л.И. Мартынский, В.И. Спицын. Избранные главы неорганической химии: учебное пособие. М.: Издательство Московского университета, 1988.
- d. Отчёты прошлых лет
- e. П. Г. Цырульников «Эффект термоактивации в каталитических системах  $MnO_x/Al_2O_3$  для процессов глубокого окисления углеводородов» Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева), 2007, т.51, №4.
- f. Д.А. Балаев, О.А. Булавченко, А.А. Дубровский, С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова, Е.Ю. Герасимов, К.А. Шайхутдинов «Особенности структуры, микроструктуры и магнитных свойств марганец-алюминиевых шпинелей, полученных при различных условиях термообработки» Физика твердого тела, 2013, том 55