

УДК: 546.541.486

Алтыбаева Дильбара Тойчувна

доктор химических наук, профессор, Ошский государственный университет

Алтыбаева Дильбара Тойчувна

химия илимдеринин доктору, профессор, Ош мамлекеттик университети

Altybaeva Dilbara Toychuevna

doctor Of chemical Scienses, Professor, Osh State University

Полотов Ибраим Женишбекович

кандидат технических наук, Ошский государственный университет

Полотов Ибраим Жеңишбекович

техника илимдеринин кандидаты, Ош мамлекеттик университети

Polotov Ibraim Zhenishbekovich

Candidate of Technical Sciences, Osh State University

Мирзаева Махира Рысбаевна

кандидат химических наук, Ошский государственный университет

Мирзаева Махира Рысбаевна

химия илимдеринин кандидаты, Ош мамлекеттик университети

Mirzaeva Makhira Rysbaevna

Candidate of Chemical Sciences, Osh State University

Мамаджанов Зокир Неъматжанович

Доктор философии

(PhD) по техническим наукам, Республика Узбекистан

Наманганский государственный технический университет

Мамаджанов Зокир Неъматжанович

техника илимдери боюнча философия доктору (PhD), Ўзбекистан Республикасынын

Наманган мамлекеттик техникалык университети

Mamadjanov Zokir Nematjanovich

Doctor of Philosophy

(PhD) in Technical Sciences, Republic of Uzbekistan

Namangan State Technical University

Абдуганиев Бахтиёр Ёрмахаматович

доктор химических наук, профессор Таможенного института Республики Узбекистан

Абдуганиев Бахтиёр Ёрмахаматович

химия илимдеринин доктору, профессор, Ўзбекистан Республикасынын Бажы институту

Abduganiev Bakhtiyor Yormakhamatovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor at the Customs Institute of the Republic of Uzbekistan

ИССЛЕДОВАНИЯ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ОКСИДОВ НИКЕЛЯ

НИКЕЛДИН ОКСИДДЕРИН СИЌИРУУ ИК СПЕКТРЛЕРИН ИЗИЛДӨӨ

STUDIES OF IR ABSORPTION SPECTRA OF NICKEL OXIDES

Аннотация. Исследование инфракрасных спектров поглощения оксидов никеля представляет научный и практический интерес, поскольку эти материалы широко применяются в промышленности, энергетике, электронике и каталитических процессах. Актуальность работы связана с необходимостью получения материалов с контролируемыми физико-химическими свойствами. Цель исследования — определение структурных особенностей и состава оксидов никеля, а также влияние условий синтеза на их свойства. Метод

ИК-спектроскопии позволяет выявить характер химических связей, степень окисления и дефекты решётки, что делает его важным инструментом изучения NiO.

Ключевые слова: оксиды, шпинели, ИК-спектры, разложение, соединения.

Аннотация. Никель оксиддеринин инфракызыл жутулуу спектрлерин изилдөө илимий жана практикалык жактан маанилүү, анткени бул материалдар өнөр жайда, энергетикада, электроникада жана каталитикалык процесстерде кеңири колдонулат. Иштин актуалдуулугу физика-химиялык касиеттерин көзөмөлдөөгө мүмкүн болгон материалдарды алуу зарылдыгы менен түшүндүрүлөт. Изилдөөнүн максаты — никель оксиддеринин түзүлүштүк өзгөчөлүктөрүн жана курамын аныктоо, ошондой эле синтез шарттарынын алардын касиеттерине тийгизген таасирин изилдөө. ИК-спектроскопия ыкмасы химиялык байланыштардын мүнөзүн, металлдын кычкылдануу даражасын жана тордогу кемтиктерди аныктоого мүмкүндүк берип, NiOну изилдөөнүн маанилүү куралы болуп саналат.

Негизги сөздөр: оксиддер, шпинелдер, ИК спектрлери, ажыроо, кошулмалар.

Abstract. The study of infrared absorption spectra of nickel oxides is of scientific and practical interest, as these materials are widely used in industry, energy, electronics, and catalytic processes. The relevance of this work is due to the need to obtain materials with controllable physicochemical properties. The aim of the research is to determine the structural features and composition of nickel oxides, as well as to study the influence of synthesis conditions on their properties. The IR spectroscopy method makes it possible to identify the nature of chemical bonds, the oxidation state, and lattice defects, which makes it an important tool for studying NiO.

Keywords: oxides, spinels, IR spectra, decomposition, compounds.

Введение

Поиск, создание и использование новых веществ и материалов с улучшенными и заданными свойствами, одно из важных условий прогресса науки, техники и современного производства.

В химии координационных соединений большой интерес представляет гексаметилентетрамин в качестве лиганда. Его молекула при наличии четырех молекул азота с не поделенной парой электронов легко вступает в реакцию со многими органическими и неорганическими веществами [1].

Соединения переходных металлов с гексаметилентетрамином находят широкое применение в металлургии, машиностроении, электронике, химической промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Особый интерес представляют оксиды переходных металлов, используемые при производстве керамики, катализаторов, огнеупоров, электронных и энергетических материалов, а также в системах очистки газов. Их свойства определяются химическим строением и степенью окисления металла.

Оксид никеля (NiO) является одним из наиболее востребованных катализаторов

гидрирования. В гетерогенном катализе NiO, в частности, используется в качестве эффективного катализатора метанирования в реакции Фишера-Тропша, не только для гидрирования оксида углерода (CO), но и в модифицированной реакции Фишера-Тропша с диоксидом углерода (CO₂) [2].

Благодаря своим каталитическим, магнитным и электрохимическим свойствам оксид никеля находит широкое применение в различных областях — в гетерогенном катализе, топливных элементах, литий-ионных батареях, суперконденсаторах, керамическом и стекольном производстве. Кроме того, NiO активно изучается как наноматериал для биомедицинских и антибактериальных применений, а также используется для повышения прочности и коррозионной стойкости металлических сплавов. Он также служит компонентом при производстве ферритов, применяемых в магнитных материалах [3–6].

Наноструктурированные формы оксида никеля обладают рядом уникальных физико-химических свойств, таких как высокая термостойкость, твердость, а также устойчивость к коррозии и радиационному воздействию [7].

Механизм фазовых и химических превращений при разложении комплексных соединений с азот- и серосодержащими лигандами изучен недостаточно, поэтому получение оксидных материалов остаётся актуальной задачей современного материаловедения.

Методы. Материал для получения оксида никеля был получен термическим разложением комплексного соединения $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в муфельной печи, при температуре 800°C в течении 5 часов.

Оксид никеля (II) NiO имеет различные физические и химические свойства, в том числе: порошок светлого зеленовато желтого цвета, растворимый в азотной кислоте при нагревании и в растворе аммиака, плотность около $6,72 \text{ г/см}^3$, температура плавления около 1682°C и нерастворим в воде. Химически он проявляет устойчивость к ряду кислот и щелочей, но реагирует с галогенами и сильными окислителями [8].

Метод ИК-спектроскопии нами использован для установления природы связи и строения оксидов, полученных разложением соединений хлоридов никеля (II) гексаметилен тетрамин, в водной среде.

Основным преимуществом метода является возможность получения информации о состояниях, на поверхности оксидов, после термической обработки, при удалении органического лиганда, что влечет к разрушению кристаллической решетки комплекса. Прочность связи кислорода с катионами различается несколькими максимумами поглощения, принадлежащих металл-кислородным связям [9].

ИК-спектры поглощения оксидов записаны на спектрофотометре SPECORD M-80 в области частот 250 до 4000 см^{-1} в виде прессованных таблеток с бромистым калием [10].

ИК-спектр закиси-окиси никеля Ni_3O_4 , полученного нами при разложении соединения $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в чашке наблюдается колебания, которые принадлежат группе $\text{Ni}=\text{O}$ в области полос поглощения 390 см^{-1} и группе $-\text{O}=\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}=\text{O}$ при 448 см^{-1} (рис. 1а). При разложении этого соединения на пластинке полоса поглощения проявляется в области 392 см^{-1} (-1) соответствующая частоте колебания группы $\text{Ni}=\text{O}$, а полоса поглощения частоты колебания группы $\text{O}=\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}=\text{O}$ в области 440 см^{-1} (-1). А в области частот колебаний 550 см^{-1} (рис. 2б).

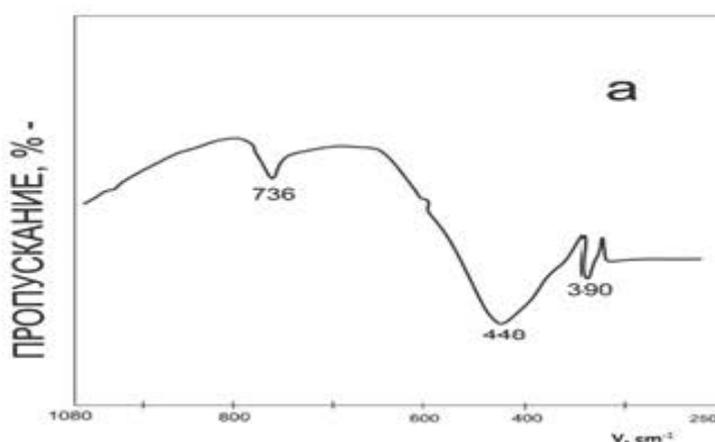


Рис.1а. ИК-спектры конечного продукта разложения соединений $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (чашка)- Ni_3O_4

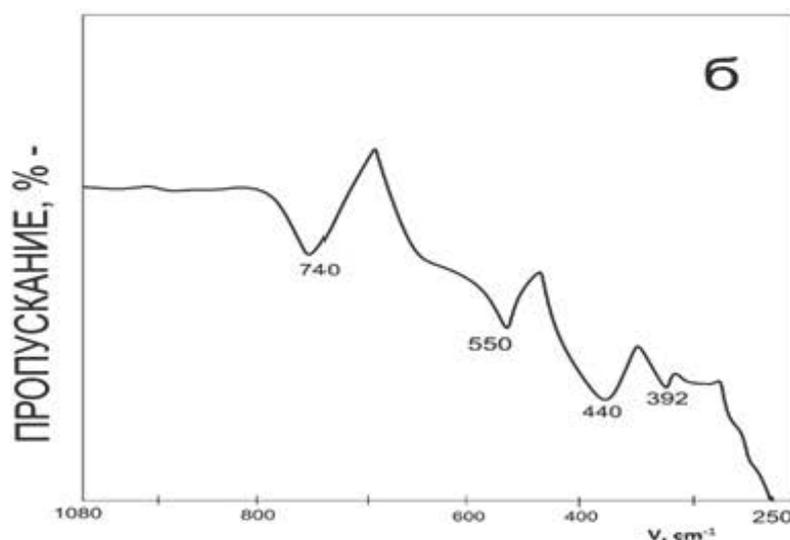


Рис.26. ИК-спектры конечного продукта разложения соединений $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (на пластинке) - Ni_3O_4 , Fe_3O_4

Анализ. Исследование показало высокую реакционную способность гексаметилентетрамина, способствующего образованию комплексных соединений переходных металлов. ИК-спектроскопия подтвердила наличие связей металл-кислород и определила основные частоты поглощения. Термическое разложение при 800 °С привело к формированию шпинелевидной структуры оксида никеля Ni_3O_4 , отличающегося высокой термической устойчивостью.

Выводы. Исследование ИК-спектров оксидов никеля показало, что инфракрасная спектроскопия является эффективным методом анализа их структуры и свойств. Характер полос поглощения позволяет определить тип оксида, наличие примесей, дефектов и степень гидратации. Установлено, что ИК-спектры чувствительны к условиям синтеза, размерным эффектам и модификации поверхности. Метод ИК-спектроскопии представляет ценное средство для контроля качества и оптимизации получения оксидов никеля с заданными характеристиками, обеспечивая неразрушающий анализ и стабильность свойств материалов.

В результате термического разложения комплексных соединений с органическим лигандом формируются ионы переходных

металлов разной валентности: Me^{2+} в тетраэдрических и Me^{3+} в октаэдрических позициях, что характерно для шпинелевидной структуры оксидов.

В ИК-спектрах всех образцов наблюдается характерная полоса поглощения в диапазоне 712-848 cm^{-1} , обусловленная формированием устойчивой кристаллохимической структуры, не зависящей от состава исходного соединения или условий разложения.

Параметры элементарной ячейки указывают на образование шпинелевидного Ni_3O_4 , термодинамически неустойчивого при нормальных условиях.

ИК-спектроскопия, основанная на поглощении излучения, соответствующего колебаниям атомов в решётке, позволила идентифицировать основные вибрационные моды связей Ni-O и функциональных групп. Для оксидов никеля информативным является диапазон 400-4000 cm^{-1} , где область 400-700 cm^{-1} отражает валентные колебания связи Ni-O, 700-1500 cm^{-1} — решёточные и гидроксильные колебания, а 1500-4000 cm^{-1} — поглощения, связанные с OH-группами и адсорбированной влагой.

Таким образом, результаты исследования подтверждают образование шпинелевидных оксидов никеля и демонстрируют эффективность ИК-спектроскопии для анализа их структуры и свойств.

Поглощение ИК-излучения оксидами никеля определяется их структурными особенностями. На спектральные характеристики влияют стехиометрия (NiO , Ni_2O_3 , Ni_3O_4 и смешанные формы), степень кристалличности, размер частиц и морфология поверхности. Высокоупорядоченные образцы дают более узкие и интенсивные полосы поглощения, тогда как аморфные и наноструктурированные материалы характеризуются их уширением и смещением.

ИК-спектры отражают строение и химический состав оксидов никеля, что делает инфракрасную спектроскопию одним из наиболее информативных методов их анализа. Для теоретического описания спектров применяются групповые и квантово-химические модели, позволяющие интерпретировать экспериментальные данные и уточнять параметры взаимодействия в кристаллической решётке.

Наиболее стабильным соединением является оксид никеля (II) — NiO , обладающий кубической структурой типа NaCl и антиферромагнитными свойствами при температурах ниже 523 К. Он полупроводников с шириной запрещённой зоны 3,6–4,0 эВ. Цвет NiO варьируется от зеленоватого до чёрного в зависимости от наличия дефектов. Оксид никеля (III) Ni_2O_3 — менее стабилен, имеет гексагональную структуру и выраженные окислительные свойства. Смешанный оксид Ni_3O_4 ($\text{NiO}\cdot\text{Ni}_2\text{O}_3$) сочетает характеристики обеих фаз и демонстрирует промежуточные физико-химические свойства.

Кристаллическая структура оказывает ключевое влияние на ИК-спектры. В идеальном NiO каждый ион никеля окружён шестью атомами кислорода (октаэдрическая координация), что обуславливает полосы поглощения в области 400–500 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи Ni-O . Реальные кристаллы содержат дефекты — катионные и кислородные вакансии, дислокации, границы зёрен, — которые вызывают уширение и смещение полос. Окисление Ni^{2+} до Ni^{3+} сопровождается появлением дополнительных полос поглощения.

Изменения координации атомов никеля (переход от октаэдрической к тет-

раэдрической), размерные эффекты и примесные атомы существенно влияют на спектральную картину. Наночастицы демонстрируют более широкие полосы, а присутствие функциональных групп приводит к появлению новых колебательных мод.

Таким образом, ИК-спектроскопия позволяет глубоко охарактеризовать структуру, дефектность и степень окисления оксидов никеля, обеспечивая ценные данные для анализа их физико-химических и функциональных свойств.

Основные полосы и особенности ИК-спектров оксидов никеля. ИК-спектры оксидов никеля содержат ряд характеристических полос поглощения, которые позволяют идентифицировать тип оксида, его кристаллическую структуру и наличие примесных фаз. Наиболее важной областью спектра для идентификации оксидов никеля является диапазон 400–700 см^{-1} , где проявляются валентные колебания связи Ni-O . Для стехиометрического NiO с кубической структурой типа NaCl характерна интенсивная полоса поглощения около 440–460 см^{-1} , которая соответствует колебаниям Ni-O в октаэдрическом окружении. При нарушении стехиометрии или изменении кристаллической структуры положение этой полосы может смещаться, а ее форма — изменяться.

Оксид никеля (III) Ni_2O_3 и смешанные оксиды типа $\text{NiO}\cdot\text{Ni}_2\text{O}_3$ обычно демонстрируют дополнительные полосы поглощения в области 500–600 см^{-1} , связанные с колебаниями связей $\text{Ni}^{3+}\text{-O}$. Интенсивность этих полос может служить индикатором содержания Ni^{3+} в образце. Для гидроксидов никеля и гидратированных оксидов характерны полосы поглощения в области 3500–3700 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям OH -групп, а также полосы деформационных колебаний OH около 1600–1650 см^{-1} . Присутствие этих полос может указывать на неполное превращение гидроксида в оксид при термической обработке или на адсорбцию воды из атмосферы.

Размер частиц существенно влияет на ИК-спектры оксидов никеля. Наночастицы демонстрируют более широкие полосы и

сдвиг их в сторону больших волновых чисел из-за квантово-размерных эффектов и повышенной доли поверхностных атомов с искажённой координацией.

Модификация поверхности органическими или неорганическими лигандами вызывает появление дополнительных полос, характерных для соответствующих функциональных групп. Например, карбоксильные группы проявляются полосами в области $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, соответствующими симметричным и асимметричным колебаниям COO^- .

Сравнительный анализ ИК-спектров различных оксидов позволяет выявлять структурные различия: NiO характеризуется одной основной полосой около 450 см^{-1} , Ni_2O_3 — более сложной спектральной картиной в области $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$, а смешанные оксиды демонстрируют промежуточные характеристики.

ИК-спектроскопия чувствительна к дефектам кристаллической структуры, включая катионные и анионные вакансии, междоузельные атомы и границы зёрен, которые вызывают дополнительные полосы

и влияют на функциональные свойства. Примесные фазы, такие как карбонаты ($1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) и нитраты ($1380\text{--}1400\text{ см}^{-1}$), также отражаются в спектрах и важны для оценки чистоты оксидов.

Таким образом, ИК-спектроскопия остаётся ключевым методом исследования оксидов никеля, позволяя изучать влияние размера, модификации и дефектов на их структуру и функциональные свойства, особенно в сочетании с другими аналитическими и теоретическими методами.

Обсуждение и рекомендации. Термическое разложение комплексных соединений является перспективным методом синтеза оксидных материалов с функциональными свойствами. Образование шпинелевидной структуры указывает на специфическое распределение ионов металлов, что важно для катализа, электроники и материаловедения. ИК-спектры подтверждают структурные изменения в процессе разложения, включая изменение координации металлов и удаление органических фрагментов, демонстрируя потенциал метода для получения высокочистых оксидов.

Литература

1. Jia Kaihua, Ba Shuhong. Coordination Compounds of Hexamethylenetetramine with Metal Salts: Properties and applications of a versatile model ligand. *Johnson Matthey Technology Review*, 62(1), 2018, pp. 89–106. <https://doi.org/10.1595/205651317X696621>
2. NiO nano- and microparticles prepared by solvothermal method — amazing catalysts for CO_2 methanation. (2024). *Molecules*, 29(20), 4838. <https://doi.org/10.3390/molecules29204838>
3. Huang, C., & Li, W. (2017). Influence of nickel(II) oxide surface magnetism on molecule adsorption: A first-principles study. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(10), 1736–1748. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62883-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62883-3)
4. Ramya Ramkumar, Ganesh Dhakal, Jae-Jin Shim, & Woo Kyun Kim. (2022). NiO/Ni nanowafers aerogel electrodes for high-performance supercapacitors. *Nanomaterials*, 12(21), 3813. <https://doi.org/10.3390/nano12213813>
5. Moya, C., Ara, J., Labarta, A., & Batlle, X. (2024). Unveiling the magnetic properties of NiO nanoparticles: From synthesis to nanostructure. *Magnetism*, 4(3), 252–280. <https://doi.org/10.3390/magnetism4030017>
6. Ivanova, T., Harizanova, A., Shipchovska, M., & Vitanov, P. (2022). Nickel oxide films deposited by the sol-gel method: Influence of annealing temperature on structural, optical, and electrical properties. *Materials (Basel)*, 15(5), 1742. <https://doi.org/10.3390/ma15051742>
7. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. Редактор Бусев А.И. Серия «Аналитическая химия элементов», М.: Изд-во Наука, 1966. 205 с.
8. Физико-химические свойства окислов: Справочник, под ред. Г.В. Самсонова. М.: «Металлургия», 1978. 472 с.
9. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. – 245 с.
10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Перевод с англ. -М.: Мир, 1991. 536 с.