УДК 661.8

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ФЕРРИТОВ-ХРОМИТОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Шабельская Н.П., Власенко А.И., Сулима С.И., Сулима Е.В.

ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова», Новочеркасск, e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

В работе изучен процесс формирования структуры шпинели образцов ферритов никеля (II) и цинка, хромита меди (II), феррита-хромита никеля (II)-меди (II) при разложении солей. Установлено, что формирование материалов с наиболее развитой поверхностью возможно в ходе реакции разложения нитратов соответствующих d-элементов при использовании в качестве органической матрицы раствора полиакриламида. На основе сравнительного анализа условий синтеза образцов выявлено, что наиболее полно формирование структуры протекает для ферритов переходных элементов, в том числе – при замене части катионов железа (III) катионами хрома (III). Наибольшее значение площади поверхности отмечено для образца $ZnFe_2O_4$, для которого площадь поверхности, измеренная методом BET, превышает 207 м^2/г. Высказано предположение о существенной роли катиона двухвалентного металла в формировании образцов с развитой поверхностью.

Ключевые слова: ферриты и хромиты переходных элементов, синтез сложных оксидных шпинелей, нанокристаллические образцы

THE STUDY OF THE FORMATION PROCESSES OF STRUCTURE THE FERRITE-CHROMITES TRANSITION ELEMENTS

Shabelskaya N.P., Vlasenko A.I., Sulima S.I., Sulima E.V.

Platov South-Russian state Polytechnic University (NPI) Nowotcherkassk, e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

In work the formation process of spinel structure of samples of nickel (II) and zinc ferrite, copper (II) chromite, nickel (II) – copper (II) ferrite-chromite is studied at decomposition of salts. It is established that formation of materials with the most developed surface possibly during reaction of decomposition of nitrates of the corresponding d-elements when using as an organic matrix of polyacrylamide solution. On the basis of the comparative analysis of conditions of synthesis of samples it was shown that most fully formation of structure proceeds for ferrite of transitional elements, including – at partial replacement of cations of iron (III) by chrome (III) cations. The greatest value of surface area is noted for a sample of $ZnFe_2O_4$ for which the surface area measured by the BET method exceeds 207 m^2/g. It is suggested about an essential role of a cation of bivalent metal in formation of samples with the developed surface.

Keywords: ferrite end chromite of transition elements, synthesis of complex oxyspinels, nanocrystalline samples

Оксидные системы состава MMe_2O_4 (M – Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Me – Fe^{3+}, Cr^{3+}) являются примером материалов, сочетающих важные технологические свойства. Так, например, ферриты переходных металлов со структурой шпинели используются в качестве магнитных, электрических материалов [1, 9], оксидные системы на основе хромитов – как катализаторы ряда реакций [7]. Технологические операции синтеза таких соединений требуют, как правило, использования высокотемпературной термообработки и сложного аппаратурного обеспечения. При этом применяют как традиционные методы – керамический (из оксидов металлов), так и вошедшие в практику относительно недавно. Например, при синтезе феррита никеля (II) используют гидротермальные методы [5], микроволновое воздействие [3]. Внимание химиков-синтетиков концентрируется на разработке новых методик получения ферритов и хромитов переходных материалов с заданным комплексом свойств. Характерной тенденцией последнего времени стало стремление к миниатюризации получаемых объектов. Для синтеза мелкокристаллических шпинелей широко используют метод разложения солей в матрице органического компонента реакционной смеси, в качестве которого используют глицин [6], этиленгликоль [4], лимонную кислоту [9] и другие.

Целью данной работы являлось изучение возможности формирования структуры шпинели с развитой поверхностью для образцов с различной технологической предысторией на примере ферритов и хромитов состава MMe_2O_4 (M – Ni, Cu, Zn; Me – Fe, Cr).

Материалы и методы исследования

Для приготовления образцов были использованы несколько технологических приемов:

1. Смешивали растворы сульфатов железа (III), хрома (III), никеля (II), меди (II) с концентрацией 0.5 – 1.5 моль/л, выпаривали полученный раствор на песчаной бане, высушивали и подвергали ступенчатой термообработке при температурах 500 – 600 – 700 – 800 – 900°C с выдержкой при каждой указанной температуре в течение 0.5 – 1.5 часов (образец 1);

2. Смешивали растворы указанных солей с раствором лимонной кислоты с концентрацией 6.0 – 7.0 моль/л, высушивали при температуре 100°С и подвергали ступенчатой термообработке при температурах 500 – 600 – 700 – 800°С с выдержкой при каждой указанной температуре в течение 0.5 – 1.5 часов (образец 2);

3. Смешивали растворы нитратов переходных металлов с концентрацией 0,5 – 1,5 моль/л, помещали в водный раствор аммиака, затем добавляли водный раствор полиакриламида (ПАА) и подвергали термообработке до полного разложения органической составляющей (образцы 3–6). Более подробно методика приведена в [2]. В ходе протекающей реакции наблюдали выделение газов, свечение. Образцы имели вид мелкокристаллических порошков.

Состав образцов и условия синтеза приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав, условия проведения синтеза и значения площади поверхности образцов

№ образца	Состав образца	Условия синтеза	Значения S_{BET}, м²/г
1	$Ni_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{0.6}Cr_{1.4}O_4$	Разложением солей	1,4
2	$Ni_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{0.6}Cr_{1.4}O_4$	Разложением солей в лимонной кислоте	3,4
3	$Ni_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{0.6}Cr_{1.4}O_4$	Разложением солей в ПАА	15,9
4	$NiFe_2O_4$	Разложением солей в ПАА	26,2
5	$ZnFe_2O_4$	Разложением солей в ПАА	207,3
6	$CuCr_2O_4$	Разложением солей в ПАА	29,8

Микрофотографии образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе на базе кафедры неорганической химии 1 (Технический университет г. Дрезден (Германия)) и в ЦКП «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова.

Изотермы физической адсорбции азота были получены при 77 *K*, на аппарате Quantachrome Autosorb 1c на базе кафедры неорганической химии 1 (Технический университет г. Дрезден (Германия)) (до измерения образцы были дегазированы в вакууме при 150 °С в течение 20 ч. Определение площади поверхности проводили, используя уравнение BET (p/p_0 = = 0.05–0.2)) и на аппарате ChemiSorb 2750 в ЦКП «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова.

Результаты исследования и их обсуждение

При анализе данных рентгенофазового анализа можно отметить, что образец *1* содержит три фазы: твердый раствор, кристаллизующийся в структуре кубической шпинели; делафоссит $CuCrO_2$ ($Cu_2Cr_2O_4$), кристаллизующийся в ромбоэдрической симметрии; оксид меди (II). На рис. 1 приведены фрагменты рентгенограммы образца (линия № 1). На рентгенограммах показаны линии, соответствующие кубической фазе шпинели (обозначены индексами 220, 311), фазе делафоссита (обозначены индексами 006, 101, 012).

Формирование фаз в системе после разложения сульфатов металлов на оксиды серы (VI) и соответствующего металла, по-видимому, может быть описано реакциями:

$$NiO + Fe_2O_3 = NiFe_2O_4 \quad (1)$$

$$0.18\ CuO + 0.18\ Cr_2O_3 = 0.18\ CuCr_2O_4$$

$$0.18\ CuO + 0.18\ CuCr_2O_4 = 0.18\ Cu_2Cr_2O_4 + 0.09\ O_2 \quad (2)$$

$$0.31\ CuO + 0.52\ Cr_2O_3 = 0.52Cu_{0.6}\square_{0.4}Cr^{VI}_{0.27}Cr^{III}_{1.73}O_4$$

$$0.3NiFe_2O_4 + 0.52Cu_{0.6}\square_{0.4}Cr^{VI}_{0.27}Cr^{III}_{1.73}O_4 = 0.82\ Ni_{0.37}Cu_{0.38}\square_{0.25}Fe_{0.73}Cr^{VI}_{0.17}Cr^{III}_{1.10}O_4.$$

Анализ профилей линий, характеризующих фазу кубической шпинели (рис. 1) показывает, что образующийся твердый раствор соответствует ферриту никеля (II), легированному катионами меди и хрома. Следует предположить, что в первую очередь образуется $NiFe_2O_4$ в соответствии с уравнением (1) преимущественно за счет диффузии катионов Fe^{3+}. Далее следует образование хромита меди (II) за счет диффузии катионов меди. По достижении температуры термообработки 900 °С начинает протекать реакция, описываемая уравнением (2) аналогично наблюдаемому в [8]. Оставшаяся часть оксидов хрома (III) и меди (II) взаимодействует с образованием промежуточного соединения – дефектного хромита меди, в состав которого, по-видимому, входят катионы хрома в шестивалентном состоянии и имеются вакансии в катионной подрешетке (обозначены □). На заключительной стадии синтеза протекает процесс образования твердого раствора со шпинелеподобной структурой.

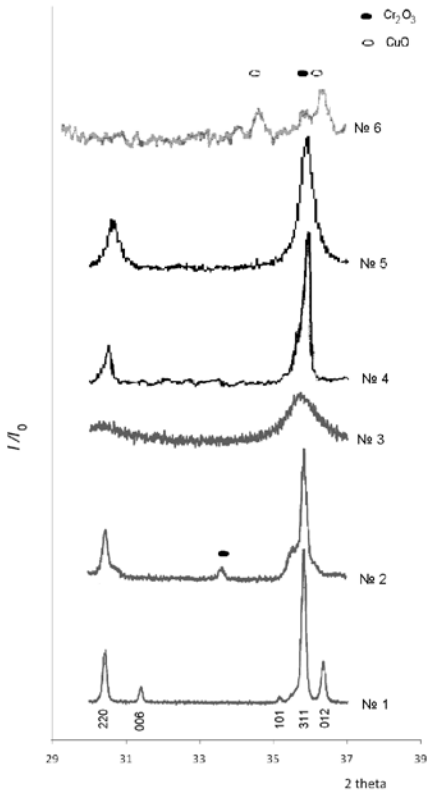

Рис. 1. Рентгенограммы образцов. Индексированы линии, принадлежащие шпинели (220, 311) и фазе делафоссита (006, 101, 012)

Рассчитанные значения S_{BET} для синтезированных соединений приведены в табл. 1. Полученный материал имеет зерна округлой формы с размерами от 140 нм до 1.65 мкм (рис. 2, а).

Образец 2 состоит из кластеров, соответствующих: твердому раствору, кристаллизующемуся в структуре кубической шпинели; тетрагональной шпинели на основе $CuCr_2O_4$; оксиду хрома (III). На рис. 1 приведена часть рентгенограммы образца (линия № 2). Пик в области значений 2θ ≈ 33.6 градусов характеризует, вероятно, оксид хрома (III), образовавшийся в ходе реакции разложения солей.

Полученный материал имеет мелкие октаэдрические зерна с размерами от 95 нм до 0.45 мкм (рис. 2, б). Значения S_{BET} для него (табл. 1) более чем в 2 раза выше, чем у образца 1.

На рентгенограмме образца 3 присутствуют линии, соответствующие твердому раствору, кристаллизующемуся только в структуре шпинели. На рис. 1 приведена часть рентгенограммы образца (линия № 3).

В ходе термообработки смеси исходных веществ протекает процесс разложения солей с образованием оксидов, которые взаимодействуют по схеме:

$$0.7\ CuO + 0.7\ Cr_2O_3 = 0.7\ CuCr_2O_4,$$

$$0.3\ NiFe_2O_4 + 0.7\ CuCr_2O_4 = Ni_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{0.6}Cr_{1.14}O_4.$$

Полученный материал имеет неоформившуюся структуру с включениями мелких кристаллов с размерами приблизительно от 80 до 170 нм (рис. 2, в) и характеризуется более высоким значением S_{BET} по сравнению с образцами 1 и 2 (табл. 1).

Из анализа рентгенограммы образца 4 (рис. 1, линия № 4) следует, что основной фазой является шпинель состава $NiFe_2O_4$. В следовых количествах присутствует Fe_2O_3. Материал высокопористый (рис. 2, г), с развитой поверхностью.

На рентгенограмме образца *5* присутствуют только линии, характеризующиеся фазу феррита цинка в кубической модификации (рис. 1, линия № 5). Материал имеет наиболее развитую поверхность из изученных образцов (рис. 2, д). Значение площади поверхности S_{BET} = 207 м²/г.

$$0.3\ NiFe_2O_4 + 0.7CuCr_2O_4 = Ni_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{0.6}Cr_{1.4}O_4.$$

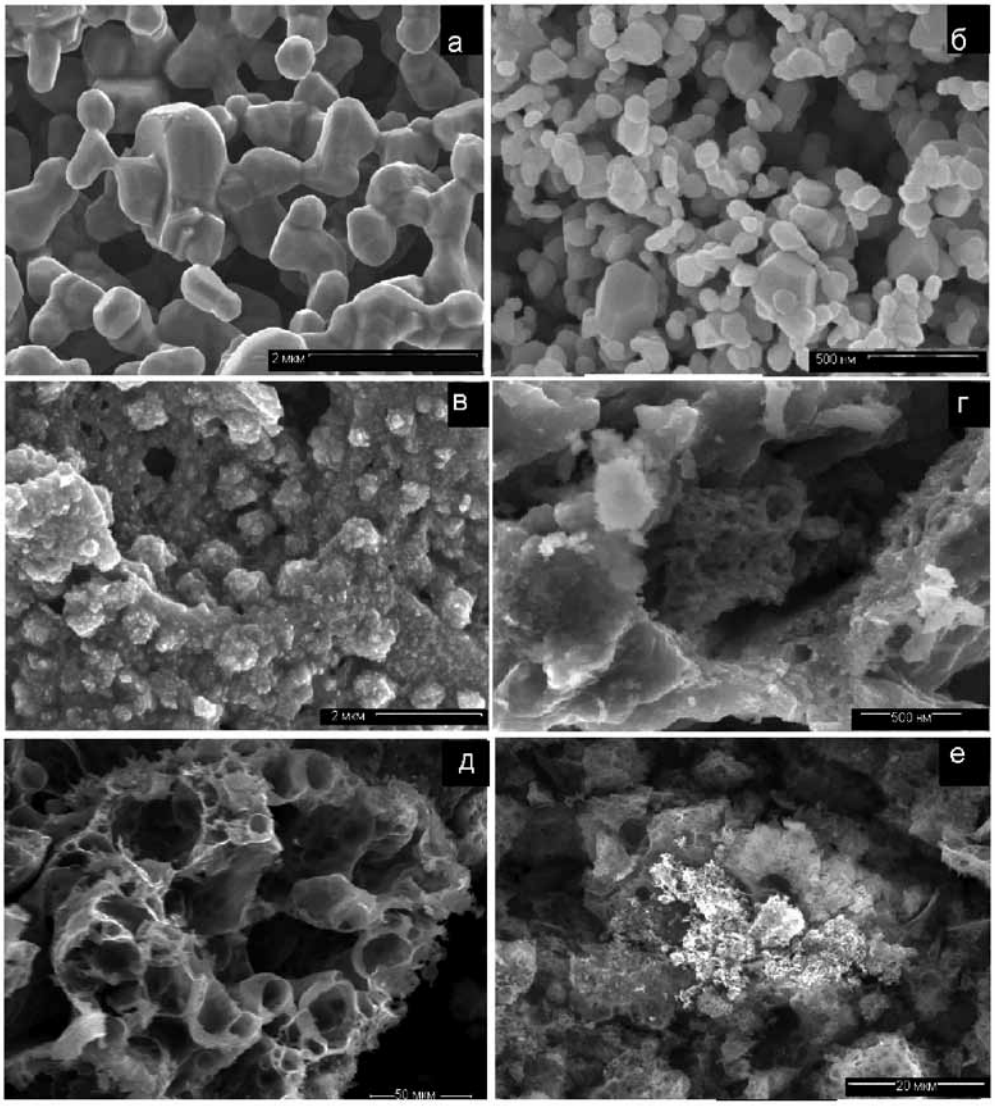

Рис. 2. Микрофотографии образцов:
а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3; г – образец 4; д – образец 5; е – образец 6

На рентгенограмме образца 6 (рис. 1, линия № 6) выявлены линии, соответствующие шпинели состава $CuCr_2O_4$. Ее количество составляет порядка 10%. Основными фазами являются оксиды CuO и Cr_2O_3.

Фазообразование в системе, по-видимому, может быть описано следующими реакциями:

$$Cu(NO_3)_2 = CuO + 2\ NO_2 + 1/2\ O_2$$

$$2\ Cr(NO_3)_3 = Cr_2O_3 + 6\ NO_2 + 3/2\ O_2$$

$$CuO + Cr_2O_3 = CuCr_2O_4$$

В полученном образце фаза шпинели окристаллизована недостаточно для анализа параметров решетки. Материал высокопористый (рис. 1, е).

Таким образом, следует отметить, что при изменении технологической предыстории возможно образование образцов шпинелей с различным характером поверхности. Как следует из данных рис. 3 и табл. 1, в ходе реакции разложения солей образуется высокопористый материал.

В результате проведенного исследования можно отметить следующие особенности.

1. Наиболее высокими значениями площади поверхности характеризуются образцы, полученные при разложении солей в присутствии органического компонента. Значения S_{BET} для таких материалов в некоторых случаях более чем в 100 раз выше, чем у образца, полученного разложением сульфатов металлов.

2. Использование в качестве органической составляющей раствора полиакриламида приводит к формированию образцов с более развитой поверхностью (площадь поверхности увеличивается в 4-60 раз), по сравнению с материалами, полученными при введении лимонной кислоты.

3. С применением описанной методики не удается синтезировать хромит меди (II). Образование ферритов никеля (II) и цинка, а также твердых растворов на основе сложных оксишпинелей протекает практически полностью.

4. На формирование образцов с развитой поверхностью, по-видимому, оказывает влияние природа двухвалентного катиона. Так, при формировании феррита никеля (II) удается получить материал с практически полностью сформированнй структурой шпинели, при этом значения S_{BET} для него выше, чем у феррита-хромита никеля (II)-меди (II), полученного в аналогичных условиях, на 39 %. Однако образец с наиболее развитой поверхностью из рассматриваемых формируется в системе $ZnO\text{-}Fe_2O_3$.

Выводы

На основе сравнительной оценки различных технологических операций синтеза шпинелей выявлено, что формирование структуры образцов наиболее полно протекает для ферритов переходных элементов, в том числе – при частичной замене катионов Fe^{3+} катионами Cr^{3+} в составе твердого раствора.

Введение в процессе гомогенизации смеси органической составляющей способствует формированию образцов с более развитой поверхностью. При этом образцы, при получении которых использовали раствор полиакриламида, обладают более развитой поверхностью, чем полученные в среде лимонной кислоты.

Высказано предположение о существенной роли катиона двухвалентного металла в формировании образцов с развитой поверхностью. Синтезированный материал со структурой кубической шпинели состава $ZnFe_2O_4$ имеет площадь поверхности 207 м^2/г.

Список литературы

1. Иванов В.В., Таланов В.М., Шабельская Н.П. Фазообразование и электрические свойства в системе сложных оксидов $NiFe_2O_4$-$NiCr_2O_4$-$CuCr_2O_4$ / // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Технич. науки. – 2001. – № 1. – С. 91-95.

2. Шабельская Н.П. Процессы фазообразования в системе NiO – CuO – Fe_2O_3 – Cr_2O_3 при разложении солей // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 11. – С. 1-5.

3. Bousquet-Berthelin C., Chaumont D., Stuerga D. Flash microwave synthesis of trevorite nanoparticles // Journal of Solid State Chemistry. – 2008. – V. 181. – P. 616-622.

4. Chen L., Dai H., Shen Yo., Bai Ju. Size-controlled synthesis and magnetic properties of NiFe2O4 hollow nanospheres via a gel-assistant hydrothermal route // J. of Alloys and Compounds. 2010. V. 491. P. L33–L38.

5. Chen L., Shen Yo., Bai Ju. Large-scale synthesis of uniform spinel ferrite nanoparticles from hydrothermal decomposition of trinuclear heterometallic oxo-centered acetate clusters // Materials Letters. – 2009. – V. 63. – P. 1099-1101.

6. Priyadharsini P., Pradeep A., Chandrasekaran G. Novel combustion route of synthesis and characterization of nanocrystalline mixed ferrites of Ni–Zn // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321. – P. 1898–1903.

7. Rajendra S. G., Sang-youn C., Rajaram S. M., et al. Large area (9x9 cm2) electrostatically sprayed nanocrystalline zincite thin films for hydrogen production application // International Journal of hydrogen energy. – 2010. – V. 35. – P. 6549 – 6553.

8. Yé Z.-G., Crottaz O., Vaudano F. et al. Single crystal growth, structure refinement, ferroelastic domains and phase transitions of the hausmannite CuCr2O4 // Ferroelectrics. – 1994. – V. 162. – № 1. – P. 103-118.

9. Zhang H.E., Zhang B.F., Wang G.F. et al. The structure and magnetic properties of Zn1–xNixFe2O4 ferrite nanoparticles prepared by sol–gel auto-combustion // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – V. 312. – P. 126–130.