

УДК 661.8

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ШПИНЕЛЕЙ СИСТЕМЫ 0,3NiO–0,7CuO–0,3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0,7Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Шабельская Н.П., Чернышев В.М., Хентов В.Я., Яценко Н.Д.,  
Каган Е.Ш., Кузьмина Я.А.

ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
имени М.И. Платова», Новочеркасск, e-mail: nina\_shabelskaya@mail.ru

В работе изучен процесс формирования структуры шпинели в системе состава 0,3NiO–0,7CuO–0,3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0,7Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для синтеза материала были использованы классическая керамическая технология и синтез материалов из оксидов металлов в присутствии хлорида калия. Полученные материалы охарактеризованы при помощи методов рентгенофазового анализа, BET, сканирующей электронной микроскопии. Выявлено, что значение площади поверхности для образца, полученного в присутствии хлорида калия, превышает эту величину для образца, синтезированного по керамической технологии, на 30%. Для образцов выявлено наличие адсорбционной активности в процессах поглощения катионов кадмия из водного раствора. Установлено, что для шпинелей, синтезированных в присутствии хлорида калия, адсорбционная емкость увеличивается на 24%. Полученный результат может быть полезным для разработки материалов, используемых в процессах очистки сточных вод промышленных предприятий.

**Ключевые слова:** ферриты и хромиты переходных элементов, шпинели, синтез, адсорбция катионов кадмия

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE SPINEL IN 0,3NiO–0,7CuO–0,3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0,7Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM

Shabelskaya N.P., Chernyshev V.M., Khentov V.Ya., Yatsenko N.D.,  
Kagan E.Sh., Kuzmina Ya.A.

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Nowotsherkassk,  
e-mail: nina\_shabelskaya@mail.ru

In work was studied the process of formation of spinel structure in the system 0,3NiO–0,7CuO–0,3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0,7Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. For synthesis of material the classical ceramic technology and synthesis of materials from oxides of metals in the presence of potassium chloride have been used. The resulting materials were characterized using the methods of x-ray diffraction, BET, scanning electron microscopy. It is revealed that the value of surface area for the sample, obtained in optimized operating conditions, is greater for the sample synthesized by the ceramic technology at 30%. For the obtained samples revealed the presence of adsorption activity in the processes of absorption of cadmium cations from aqueous solution. It is established that for the spinels synthesized in the presence of potassium chloride, the adsorption capacity increases by 24%. This can be useful for the development of materials used in the processes of wastewater treatment of industrial enterprises.

**Keywords:** ferrites and chromites of transition elements, spinel, synthesis, adsorption of cadmium cations

Сложные оксидные системы со структурой шпинели на основе катионов переходных элементов обладают уникальным комплексом свойств, важных для технического использования. В частности, применение хромита меди (II) CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> связано с его разнообразными каталитическими свойствами [2, 5], феррит никеля (II) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> относится к магнитомягким материалам с умеренной намагниченностью, низкой проводимостью и высокой магнитной проницаемостью [6], может быть использован как высокочувствительный сенсор при низких температурах эксплуатации [9], как электрод при восстановлении оксидов азота [10]. Синтез твердых растворов на основе феррита никеля (II) и хромита меди (II) может позволить получить материал с набором новых свойств – электрических, магнитных, каталитических.

Ранее для системы NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> было показано [3, 4] существование морфотропных областей, содержащих при комнатной температуре несколько шпинелеподобных фаз. Наличие в образце нескольких шпинельных фаз может привести к получению материала с необычными свойствами, связанными с наличием межкуристаллитных дефектных прослоек.

В настоящее время особую остроту приобретают вопросы повышения экологической безопасности производств. В частности, до сих пор не решена проблема очистки сточных вод, содержащих катионы тяжелых металлов. Катионы кадмия относятся к ядам кумулятивного действия, поэтому разработка новых материалов, обладающих высокой поглощающей способностью по катионам кадмия, является актуальной технологической задачей. В этой связи

целью исследования являлось изучение процессов формирования структуры в системе  $0,3\text{NiO}-0,7\text{CuO}-0,3\text{Fe}_2\text{O}_3-0,7\text{Cr}_2\text{O}_3$  и ее свойств в процессах адсорбции катионов кадмия из водных растворов.

**Материалы и методы исследования**

Для приготовления образцов были использованы оксиды NiO, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> квалификации хч. Фазовый состав изучали с помощью РФА, использовали Cu-Kα излучение. Уточнение структуры фаз, входящих в образцы, проводили по рефлексам 220, 311 для фазы кубической шпинели, 312 и 321 для фазы тетрагональной шпинели, 006 и 012 для хромита меди (I). Фотографии образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе, изотермы физической адсорбции азота на аппарате Quantachrome Autosorb 1c. Определение площади поверхности проводили, используя уравнение BET ( $p/p_0 = 0,05-0,2$ ).

Эксперимент по изучению поглощающей способности шпинелей проводили при комнатной температуре. Адсорбционную активность шпинелей оценивали по сорбции катионов кадмия (II) из нитратных растворов. К 50 мл модельного раствора добавляли определенное количество подготовленного образца шпинели и выдерживали в течение 1,5 ч, периодически помешивая. Содержание катионов кадмия (II) в исследуемом растворе определяли комплексометрическим методом титрованием раствором трилона Б в присутствии аммиачно-буферной смеси и индикатора – эриохрома черного.

Величину удельной адсорбции  $N$  (мг/г) рассчитывали по уравнению

$$N = \frac{\Delta C \cdot V}{m},$$

где  $\Delta C$  – уменьшение концентрации ионов металла в растворе, мг/л;  $V$  – объем раствора, мл;  $m$  – масса шпинели, г.

**Результаты исследования и их обсуждение**

Для изучения условий формирования твердых растворов со структурой шпинели были приготовлены образцы двумя способами.

1. По керамической технологии из оксидов NiO, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> квалификации хч, в количестве, отвечающем стехиометрическому соотношению компонентов  $\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{1,4}\text{O}_4$  в твердом растворе по методике, описанной в [8]. Термообработку проводили при температуре 900°C циклами по 7–8 ч.

2. Из оксидов металлов аналогично описанному в п. 1 в присутствии 0,5–1,5 % (мас.) хлорида калия (сверх 100 %). Введение хлорида калия проводили на стадии гомогенизации смеси оксидов. Более подробно методика синтеза шпинелей описана в [7].

На рентгенограмме образца 1 (рис. 1, а) выявлены линии, соответствующие твердому раствору, кристаллизующемуся в структуре кубической шпинели, и линии, характеризующие фазу состава  $\text{CuCrO}_2$ , кристаллизующуюся в ромбоэдрической симметрии, ее содержание не превышает 6 %.

В соответствии с результатами гармонического анализа сложных профилей линий, можно предположить следующий фазовый состав образца 1: 3% – фаза дельтафосфита  $\text{CuCrO}_2$ , 97% – твердый раствор примерно состава  $\text{Ni}_{0,31}\text{Cu}_{0,66}\square_{0,03}\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{1,38}\text{O}_4$ , содержащий, по-видимому, вакансии (обозначены  $\square$ ) в решетке шпинели. Фазовый состав образца приведен в табл. 1.

На микрофотографии образца (рис. 2) можно различить кристаллы, максимальный и минимальный размер кристаллитов приведен в табл. 2. В табл. 2 приведены также значения площади поверхности образца.

**Таблица 1**

Состав и характеристика фаз образцов

№ п/п	Параметры решетки, нм					
	кубическая	тетрагональная			ромбоэдрическая	
	$a_k$	$a_t$	$c_t$	$c_t/a_t$	$a_p$	$c_p$
1	0,8326	–	–	–	0,2982	1,7111
2	0,8318	0,5991	0,8016	0,946	0,2983	1,7093

## Характеристика образцов

№ п/п	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Размер кристаллов, мкм		Удельная адсорбция, мг/г
		максимальный	минимальный	
1	0,74	2	0,140	248
2	1,06	10	0,214	326

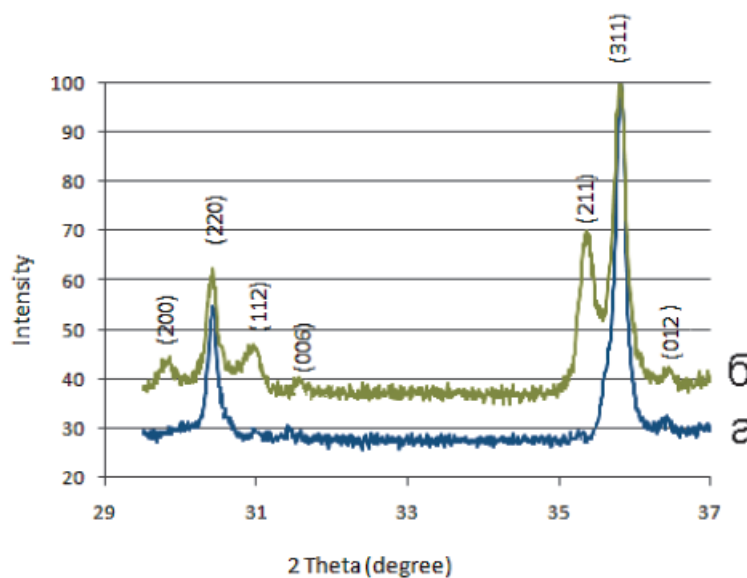


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы шпинелей  $Ni_{0,3}Cu_{0,7}Fe_{0,6}Cr_{1,4}O_4$ , полученных: а – по керамической технологии; б – в присутствии хлорида калия

Материал, полученный с применением классической керамической технологии, содержит хорошо окристаллизованные фазы. Вследствие этого его адсорбционная активность невысокая (табл. 2). С целью создания образцов с повышенной дефектностью были изменены технологические условия и осуществлен синтез материалов в присутствии хлорида калия. В настоящее время считается установленным фактом ускорения протекания процесса формирования структуры кристаллических материалов в присутствии небольших добавок (до 5% (мас.)) галогенидов щелочных металлов. Кроме того, введение такой добавки приводит к формированию более рыхлого продукта реакции, что может свидетельствовать об образовании материала с повышенной дефектностью.

Смесь исходных оксидов переходных элементов NiO, CuO, Fe<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и хлорид калия в количестве 0,5–1,0% (мас.) тщательно гомогенизировали и формовали в виде таблетки диаметром 20 мм под давлением 15 МПа. Термообработку проводили при температуре 900°C. По окончании термообработки образцы измельчали и отмывали от

хлорида калия в дистиллированной воде до отрицательной реакции на хлорид-ионы.

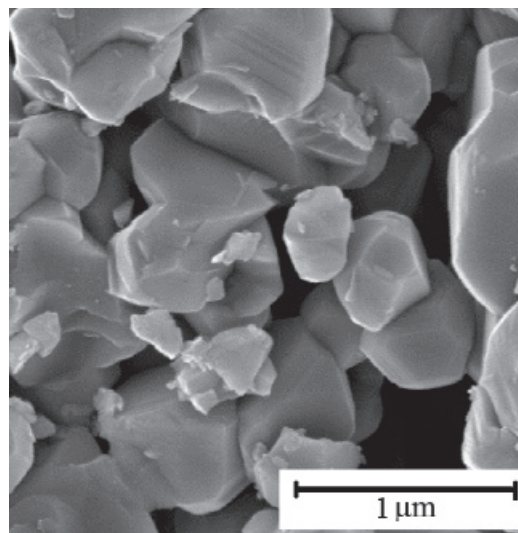


Рис. 2. Микрофотография образца, полученного из оксидов  $NiO-CuO-Cr_2O_3-Fe_2O_3$  по керамической технологии

При анализе данных РФА, в образце 2 даже после 23 ч термообработки присутствуют фазы: кубическая и тетрагональная

шпинель, делафоссит (рис. 1, б). Можно предположить следующий фазовый состав образца 2:5% – фаза делафоссита  $\text{CuCrO}_2$ , 23% – хромит меди (II) примерного состава  $\text{Cu}_{0,79}\text{Cr}_{1,975}^{+3}\text{Cr}_{0,025}^{\text{VI}}\text{O}_4$ , содержащий, по-видимому, вакансии в октаэдрической подрешетке шпинели (тетрагональная шпинель), 72% – твердый раствор примерного состава  $\text{Ni}_{0,42}\text{Cu}_{0,58}\text{Fe}_{0,84}\text{Cr}_{1,16}\text{O}_4$  (кубическая шпинель). Фазовый состав образца приведен в табл. 1.

На рис. 3 приведена микрофотография шпинелей, полученных в присутствии хлорида калия. На рисунке видны оплавленные кристаллы различной формы. Значения площади поверхности приведены в табл. 2.

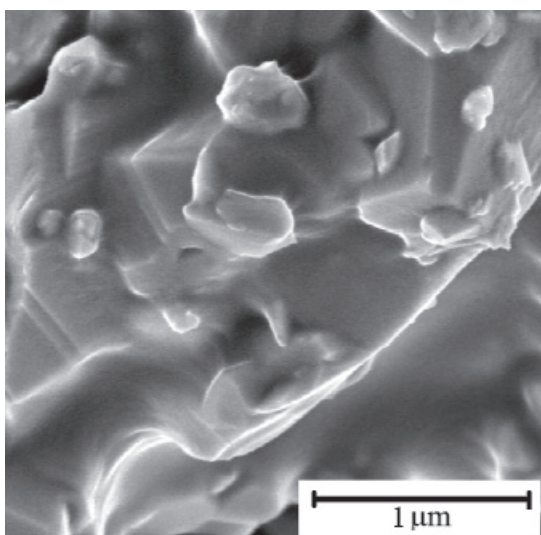


Рис. 3. Микрофотография образца, полученного из оксидов  $\text{NiO-CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{KCl}$

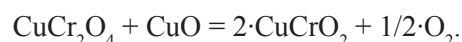
Из рис. 3 видно, что кристаллы оплавлены, что может свидетельствовать о протекании реакции формирования структуры с участием расплава. Образование расплава возможно по реакции  $\text{KCl}_{(\text{т})} \rightleftharpoons \text{KCl}_{(\text{ж})}$  при температуре  $772^\circ\text{C}$ .

Формирование в системе  $\text{NiO-CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  в присутствии небольшого количества  $\text{KCl}$  шпинельных твердых растворов с повышенной дефектностью может быть связано с изменением механизма протекания реакции. Известно, что, если в зоне контакта фаз исходных оксидов образуется микрорасплав, покрывающий зерна компонентов, диффузионные процессы значительно облегчаются (за счет увеличения значений коэффициента диффузии в жидкой фазе, который может на несколько порядков превышать значе-

ние коэффициента диффузии в твердой фазе того же состава [1]). Следовательно, механизм формирования структуры материала уже не твердофазный, а в присутствии жидкой фазы. Дополнительным аргументом в пользу данного предположения может служить экспериментально установленный факт ускорения большого числа реакций шпинелеобразования в присутствии галогенидов щелочных металлов. Вероятно, увеличение скорости формирования структуры связано с тем, что диффузия протекает одновременно во всех направлениях и не связана с природой диффундирующего атома.

Исходя из предположения, что в реакции принимает участие расплав хлорида калия, можно предположить следующий механизм формирования структуры. Расплав, покрывающий поверхности зерен, способствует облегчению массопереноса вещества в реакционную зону. При этом активируются все возможные в системе процессы, что должно способствовать увеличению суммарной скорости реакции. В результате образуются фазы шпинели на основе имеющихся в системе катионов – хромит меди (II), легированный  $\text{Ni}^{2+}$ , и феррит никеля (II), содержащий катионы меди и хрома.

Проведение термообработки при температуре  $900^\circ\text{C}$  делает возможным протекание параллельно реакции образования делафоссита:



В ходе этого процесса расходуется некоторое количество сформировавшегося хромита меди (II), что повышает дефектность шпинельных твердых растворов.

Согласно полученным данным, значение площади поверхности образца 2, полученного в присутствии хлорида калия, превышает эту величину для синтезированного по керамической технологии образца 1 на 30%. Полученный результат может быть связан с более высокой дефектностью поверхности кристаллов образца 2.

Для синтезированных ферритов-хромитов никеля (II) – меди (II) состава была исследована адсорбционная активность  $N$  в процессах поглощения катионов кадмия (II) из водных растворов (табл. 2). Для проведения эксперимента образцы измельчали до размера зерен  $0,3\text{ мм}$ , помещали в раствор нитрата кадмия с концентрацией  $1\text{ моль/л}$ , выдерживали в течение  $1,5\text{ ч}$ , периодически перемешивая.

Согласно результатам исследования, значение  $N$  для образца 2 превышает эту величину для шпинелей того же состава, синтезированных по классической керамической технологии, на 24%. Полученные данные свидетельствуют об увеличении адсорбционной активности шпинелей состава  $0,3\text{NiO}-0,7\text{CuO}-0,3\text{Fe}_2\text{O}_3-0,7\text{Cr}_2\text{O}_3$  при изменении технологических условий. Эти результаты могут быть полезны для разработки материалов, пригодных в процессах очистки сточных вод промышленных предприятий от катионов тяжелых металлов.

### Выводы

Изучен процесс образования шпинелей в системе  $0,3\text{NiO}-0,7\text{CuO}-0,3\text{Fe}_2\text{O}_3-0,7\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Показано, что для формирования твердых растворов шпинельного типа с повышенной дефектностью может быть использована методика синтеза из оксидов переходных металлов с введением хлорида калия. Выявлено, что значение площади поверхности для образца, полученного в присутствии хлорида калия, превышает эту величину для синтезированного по керамической технологии образца на 30%.

Для полученных материалов выявлено наличие адсорбционной активности в процессах поглощения катионов кадмия из водного раствора. При этом установлено, что адсорбционная активность для образца, полученного в присутствии хлорида калия, превышает эту величину для шпинелей того же состава, полученных по классической керамической технологии, на 24%.

Синтезированные твердые растворы могут быть полезны в качестве материалов для очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах катионы кадмия.

### Список литературы

1. Гусаров, В.В. Фазообразование в кремнийоксидной наноразмерной пленке на поверхности оксида алюминия / В.В. Гусаров, А.А. Малков, Ж.Н. Ишутина, А.А. Малыгин // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24. – № 1. – С. 3–8.

2. Давыдова Л.П. О природе активного компонента нанесенных оксидно-медных катализаторов в реакци-

ях полного окисления / Л.П. Давыдова, В.Б. Фенелонов, В.А. Садыковидр. // Кинетика и катализ. – 1993. – Т. 34. – № 1. – С. 99–103.

3. Иванов В.В., Таланов В.М., Шабельская Н.П. Рентгенофазовое исследование системы  $\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{CuCr}_2\text{O}_4$  // Изв. РАН. Неорган. матер. – 2000. – Т. 36. – № 11. – С. 1386–1391.

4. Иванов В.В., Таланов В.М., Шабельская Н.П. Фазообразование в системе  $\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{NiCr}_2\text{O}_4-\text{CuCr}_2\text{O}_4$  // Изв. РАН. Неорган. матер. – 2001. – Т. 37. – № 8. – С. 990–996.

5. Конюхов В.Ю., Читаева В.Э., Кулешова О.П., Наумов В.А. Кинетика глубокого окисления этанола на оксидном меднохромовом катализаторе // Кинетика и катализ. – 1993. – Т. 34. – № 6. – С. 1051–1053.

6. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979. – 472 с.

7. Таланов В.М., Ульянов А.К., Шабельская Н.П. Способ получения феррита-хромита никеля (II) // С 1 2293605 RU В 01 J 23/86, В 22 F 3/12 / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (НПИ). – № 2005132550; Заявл. 21.10.2005; Оpubл. 20.02.2007, Бюл. № 5.

8. Шабельская Н.П. Синтез и фазообразование в системе  $\text{NiO}-\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$  / Н.П. Шабельская, В.В. Иванов, В.М. Таланов и др. // Стекло и керамика. – 2014. – № 1. – С. 20–24.

9. Baruwati B., Rana R.K., Manorama S.V. Further insights in the conductivity behavior of nanocrystalline  $\text{NiF}_2\text{O}_4$  // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 101. – P. 014302-1-7.

10. Braestrup F., Hansen K.K.  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  as cathode materials for electrochemical reduction of  $\text{NO}_x$  // J. Solid State Electrochem. – 2010. – Vol. 14. – P. 157–166.

### References

1. Gusarov V.V., Malkov A.A., Ishutina Zh.N., Malygin A.A. *Pisma v ZhTF*. 1998. Vol. 24. no 1. pp. 3–8.

2. Davydova L.P. Fenelonov V.B., Sadykov V.A., Plyasova L.M., Anufrienko V.F. *Kinetika i kataliz*. 1993. Vol. 34. no 1. pp. 99–103.

3. Ivanov V.V., Talanov V.M., Shabel'skaya N.P. *Izvestiya RAN. Neorganicheskie materialy*. 2000. Vol. 36. no. 11. pp. 1386–1391.

4. Ivanov V.V., Talanov V.M., Shabel'skaya N.P. *Izvestiya RAN. Neorganicheskie materialy*. 2001. Vol. 37. no. 8. pp. 990–996.

5. Konyukhov V.Yu., Chitaeva V.E., Kuleshova O.P., Naumov V.A. *Kinetika i kataliz*. 1993. Vol. 34. no. 6. pp. 1051–1053.

6. Levin B.E., Tretyakov Yu.D., Letyuk L.M. Physicochemical bases of obtaining, properties and application of ferrites. Moskva: Metallurgiya, 1979. 472 p.

7. Talanov V.M., Ulyanov A.K., Shabel'skaya N.P. Pat. RU no. 2005132550.

8. Shabel'skaya N.P., Ivanov V.V., Talanov V.M., Reznichenko L.A., Talanov M.V., Ulyanov A.K. *Glass and Ceramics*. 2014. Vol. 71. no. 1–2. pp. 18–22.

9. Baruwati B., Rana R.K., Manorama S.V. *J. Appl. Phys*. 2007. Vol. 101. pp. 014302-1-7.

10. Braestrup F., Hansen K.K. *J. Solid State Electrochem*. 2010. Vol. 14. pp. 157–166.