

УДК 661.8

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШПИНЕЛЕЙ СИСТЕМЫ $0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}0.7\text{CuCr}_2\text{O}_4$

¹Шабельская Н.П., ¹Волошина Е.Н., ¹Сулима Е.В., ¹Сулима С.И.,
¹Кузьмина Я.А., ²Жукова И.Ю.

¹ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Новочеркасск, e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru;

²ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону

В работе изучены процессы формирования структуры шпинели в системе состава $0.3\text{NiO-}0.7\text{CuO-}0.3\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$. Образцы были получены с применением различных технологических приемов и охарактеризованы при помощи методов рентгенофазового анализа, БЕТ, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии. Выявлено, что значение площади поверхности для образца, полученного в оптимизированных технологических режимах, превышает эту величину для образца, синтезированного по керамической технологии, на 59%. Для синтезированных образцов установлено наличие высокой каталитической активности в процессе окислительной деструкции органического красителя метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода (процесс Фентона). Полученные результаты по высокой степени деструкции органического вещества могут быть полезны для разработки материалов, используемых в процессах очистки сточных вод промышленных предприятий, применяющих в производственных циклах органические красители.

Ключевые слова: ферриты и хромиты переходных элементов, шпинели, синтез, катализатор Фентона, окислительная деструкция

SYNTHESIS AND STUDY OF CATALYTIC PROPERTIES OF THE SPINEL SYSTEM $0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}0.7\text{CuCr}_2\text{O}_4$

¹Shabelskaya N.P., ¹Voloshina E.N., ¹Sulima E.V., ¹Sulima S.I., ¹Kuzmina Ya.A., ²Zhukova I.Yu.

¹Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Nowotsherkassk, e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru;

²Don State Technical University, Rostov-on-Don

In work was studied the process of formation of spinel structure in the system $0.3\text{NiO-}0.7\text{CuO-}0.3\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$. The samples were obtained using different technological methods and characterized using the methods of X-ray diffraction, BET, scanning electron microscopy, IR-spectroscopy. 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 59%. For synthesized samples established the presence of high catalytic activity in the process of oxidative degradation of organic dye methyl orange in the presence of hydrogen peroxide (Fenton's process). The obtained results can be used to develop a method for producing the materials used in the processes of wastewater treatment of industrial enterprises that use organic dyes.

Keywords: ferrites and chromites of transition elements, spinel, synthesis, the catalyst of the Fenton, oxidative degradation

Сочетание важных технологических свойств материалов, изготовленных на основе сложных оксидных систем переходных элементов, обуславливает неослабевающий научный интерес к таким объектам. Известно, что хромит меди (II) CuCr_2O_4 катализирует большую группу химических реакций, например гидрирование [6], разложение NH_4ClO_4 [5]. Феррит никеля (II) NiFe_2O_4 является известным магнитомягким материалом [7], активен в процессах каталитического разложения органических красителей из водных растворов [8].

Для системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CuCr}_2\text{O}_4$ ранее было установлено [1] существование при комнатной температуре морфотропных областей, содержащих две шпинельные фазы. Однако механизм образования таких структур до сих пор не ясен.

Целью исследования являлось изучение процессов формирования структуры в си-

стеме $0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}0.7\text{CuCr}_2\text{O}_4$ и ее свойств в процессах окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода.

Материалы и методы исследования

Для синтеза образцов были использованы оксиды NiO , CuO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 квалификации хч. Фазовый состав полученных материалов изучали с применением метода рентгенофазового анализа (РФА), использовали $\text{Cu-K}\alpha$ излучение. Анализ структуры фаз, входящих в образцы, проводили по линиям 220, 311 для кубической шпинели, 312 и 321 для фазы тетрагональной шпинели, 006 и 012 для хромита меди (I). Микрофотографии образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе, изотермы физической адсорбции азота – на аппарате Quantachrome Autosorb 1c. Определение площади поверхности проводили, используя уравнение БЕТ ($p/p_0 = 0,05\text{--}0,2$). ИК-спектры водного раствора органического красителя были получены на ИК-Фурье спектрометре Varian 640 (производитель – компания Varian (США)).

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на модельном растворе метилового оранжевого с концентрацией 40 мг/л по методике, приведенной в [3]. Для проведения исследования катализатор измельчали до размера зерен не более 0,385 мм. Исходный раствор метилового оранжевого в количестве 10 мл помещали в плоскодонную колбу, добавляли 0,0010–0,0012 г катализатора и 2 мл раствора пероксида водорода с концентрацией 3 % (мас.). Эксперимент проводили при комнатной температуре. Реакционную систему периодически перемешивали. Расчет количества метилового оранжевого, подвергнутого каталитической деструкции (P), проводили по формуле

$$P = \frac{C_0 - C}{C_0} 100,$$

где C_0 – начальная концентрация раствора, мг/л; C – текущее значение концентрации раствора, мг/л.

Результаты исследования и их обсуждение

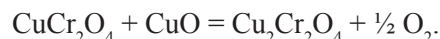
Формирование структуры образцов проводили с применением следующих технологических приемов.

Образец 1 был получен из оксидов переходных элементов NiO, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃ квалификации хч. Оксиды отвешивали в количестве, отвечающем соотношению компонентов в твердом растворе состава Ni_{0,3}Cu_{0,7}Fe_{0,6}Cr_{1,4}O₄, тщательно перемешивали, брикетировали в таблетки диаметром 20 мм под давлением 15 МПа и подвергали термообработке циклами по 7–8 часов при температуре 900 °С в течение 140 часов.

На рентгенограмме образца 1 (рис. 1, а) присутствуют линии, соответствующие твердому раствору, кристаллизующе-

муся в структуре кубической шпинели, и линии, характеризующие фазу состава CuCrO₂, кристаллизующуюся в ромбоэдрической симметрии, ее содержание не превышает 3 %.

Формирование в образце фазы делафоссита может протекать по реакции разложения хромита меди (II) в соответствии с уравнением:



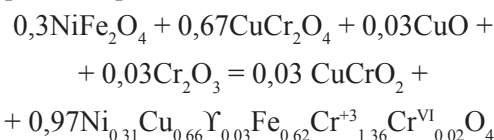
Процесс возможен при длительном нагревании реакционной смеси выше 850 °С. Образование хромита меди (II) происходит по механизму твердофазной реакции между оксидами меди (II) и хрома (III):



Параллельно протекает реакция образования феррита никеля (II):



Формирование структуры образца завершается реакцией



При составлении уравнения приведенной выше реакции для соблюдения условия необходимости получения формульной единицы шпинели общего состава AB₂O₄ следует предположить, что часть катионов хрома переходит из трехвалентного в шестивалентное состояние.

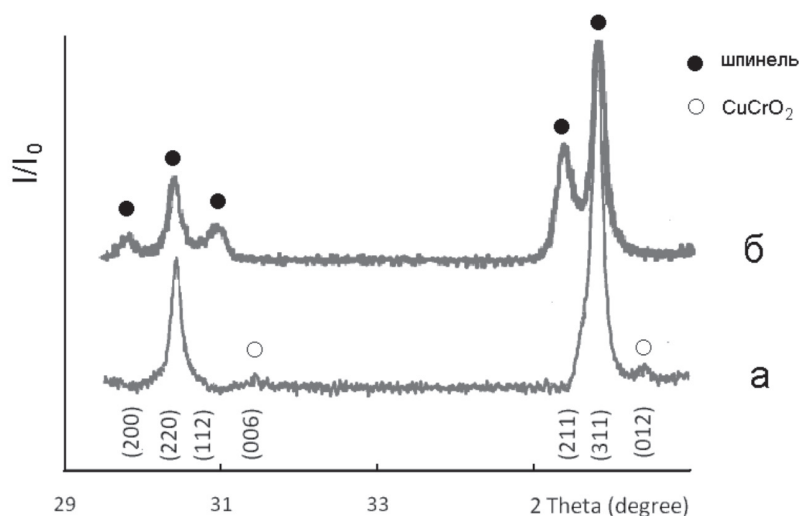


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы системы 0.3 NiFe₂O₄ – 0.7 CuCr₂O₄

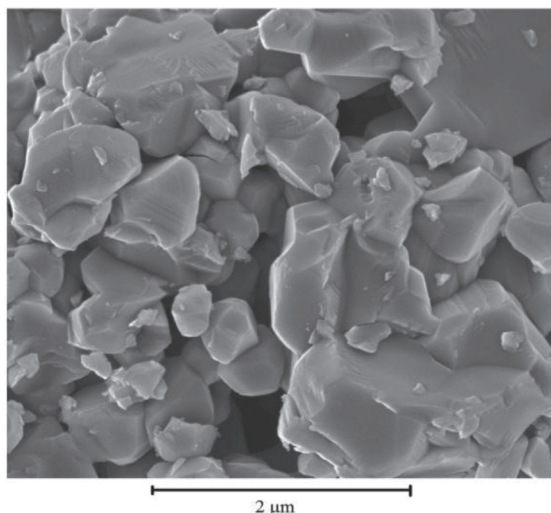


Рис. 2. Микрофотография образца, полученного из оксидов $\text{NiO-CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по керамической технологии

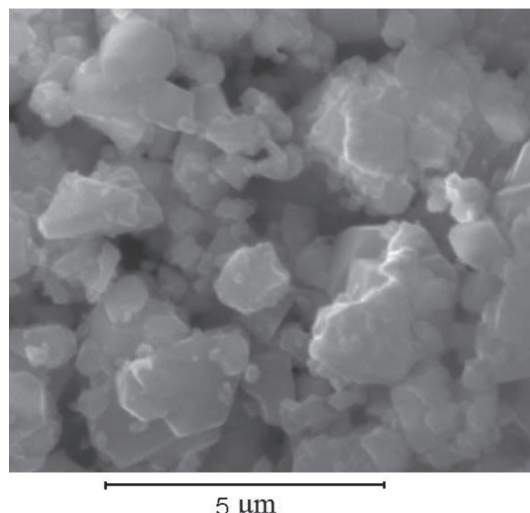


Рис. 3. Микрофотография образца, полученного из оксидов $\text{NiO-CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ в присутствии KCl

На основании результатов анализа данных РФА состав образца 1 можно выразить следующим образом: около 97% – твердый раствор со структурой кубической шпинели (параметр решетки $a_k = 0,8326$ нм) примерного состава $\text{Ni}_{0,31}\text{Cu}_{0,66}\text{Y}_{0,03}\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{1,38}\text{O}_4$, содержащий, по-видимому, вакансии (обозначены символом Y) в решетке шпинели, 3% – фаза дельтафосфита CuCrO_2 (с параметрами решетки $a_p = 0,2982$ нм, $c_p = 1,7111$ нм).

На микрофотографии образца 1 (рис. 2) можно различить кристаллы, максимальный и минимальный размер кристаллитов в которых соответственно равен 2 мкм и 140 нм; площадь поверхности образца, измеренная методом БЕТ ($S_{\text{БЕТ}}$), составляет $0,74 \text{ м}^2/\text{г}$.

Следуя описанной выше процедуре синтеза, однако, не удастся получить материал, содержащий только фазы шпинели. В этой связи были изменены технологические условия и осуществлен синтез материалов в более мягких температурных режимах.

Образец 2 был получен из оксидов переходных металлов аналогично описанному для образца 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 [2, 4]. Термообработку смеси оксидов NiO , CuO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и хлорида калия проводили при температуре 800°C .

При анализе данных РФА установлено, что в образце 2 присутствуют две фазы шпинели: кубическая и тетрагональная

(рис. 1, б). Фазовый состав образца 2 следующий: порядка 35% – хромит меди (II) состава CuCr_2O_4 , (тетрагональная шпинель, параметры решетки $a_t = 0,6013$ нм, $c_t = 0,7863$ нм, отношение $c_t/a_t = 0,925$), 65% – твердый раствор состава $\text{Ni}_{0,46}\text{Cu}_{0,54}\text{Fe}_{0,92}\text{Cr}_{1,08}\text{O}_4$ (кубическая шпинель, $a_k = 0,8326$ нм).

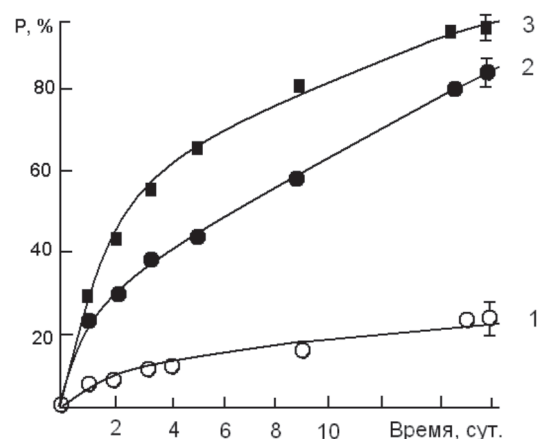


Рис. 4. Зависимость степени разложения метилового оранжевого от времени протекания реакции: без катализатора (1); в присутствии: шпинелей системы $0,3 \text{ NiFe}_2\text{O}_4 - 0,7 \text{ CuCr}_2\text{O}_4$, полученных: по керамической технологии (2); с введением хлорида калия (3)

На рис. 3 приведена микрофотография шпинелей, на которой видны кристаллы различной формы с высокой степенью

окристаллизованности, максимальный размер зерен 3 мкм, минимальный 220 нм. Площадь поверхности образца, измеренная методом БЕТ, составляет 1,82 м²/г.

Согласно полученным данным, значение $S_{\text{БЕТ}}$ для образца 2, полученного в оптимизированных технологических режимах, превышает эту величину для образца, синтезированного по керамической технологии, на 59%. Полученный результат может быть связан с более высокой дефектностью поверхности кристаллов.

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на примере реакции разложения пероксидом водорода органического красителя.

В ходе проведенного исследования установлено, что полученные материалы проявляют каталитическую активность в реакции Фентона. Временная зависимость количества метилового оранжевого, подвергшегося каталитической деструкции, приведена на рис. 4.

Согласно полученным результатам, наблюдали значительное увеличение скорости разложения органического вещества пероксидом водорода в присутствии катализатора. Введение в систему синтезированных материалов ускоряет процесс деструкции в среднем в 4–4,5 раза. Проведение процесса в присутствии катализатора, полученного в присутствии хлорида калия, позволяет практически полностью выводить органическое вещество из водного раствора (степень деструкции достигает 98%).

На рис. 5 представлены ИК-спектры водного раствора органического красителя. В ходе процесса разложения метилового оранжевого (через 24 часа после начала реакции) интенсивности пиков в области значений $\nu = 2357\text{--}2360\text{ см}^{-1}$ и $2343\text{--}2344\text{ см}^{-1}$ уменьшаются, остальные линии смещаются в область больших значений ν . Это может свидетельствовать об уменьшении концентрации органической составляющей раствора. Немаловажным результатом можно считать отсутствие образования новых токсичных соединений в процессе деструкции органического вещества.

Разработанный метод синтеза может быть использован для получения материалов, пригодных в процессах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители.

Выводы

Изучен процесс фазообразования в системе $0.3\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--}0.7\text{CuCr}_2\text{O}_4$. Выявлено, что значение площади поверхности для образца, полученного в присутствии хлорида калия при пониженной температуре термо-

обработки, превышает эту величину для синтезированного по керамической технологии образца более чем в 2 раза.

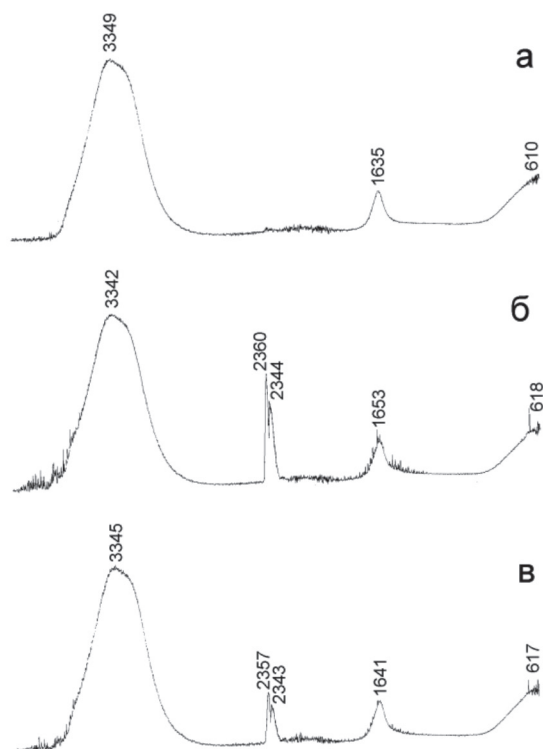


Рис. 5. ИК-спектры воды (а), модельного раствора метилового оранжевого (б), водного раствора после реакции (в)

Установлена высокая каталитическая активность синтезированных материалов в процессе окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода. Выявлено увеличение скорости реакции деструкции органического вещества в среднем в 4–4,5 раза при введении в систему синтезированных материалов. Проведение процесса в присутствии катализатора, полученного в оптимизированных технологических условиях, позволяет практически полностью удалить органическое вещество из водного раствора (степень деструкции достигает 98%). Полученный результат может быть полезным для разработки материалов, пригодных в процессах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители.

Список литературы

1. 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.
2. Таланов В.М., Ульянов А.К., Шабельская Н.П. Способ получения феррита-хромита никеля (II) // С 1

2293605 RU B 01 J 23/86, B 22 F 3/12 / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (НПИ). – № 2005132550; Заявл. 21.10.2005; Опубл. 20.02.2007, Бюл. № 5.

3. Шабельская Н.П. Синтез композиционного материала $\text{TiO}_2/\text{Fe}_{1,92}\text{Ti}_{0,61}\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и его каталитические свойства [Текст] / Н.П. Шабельская, Е.А. Зеленская, А.А. Постников и др. // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 9 (3). – С. 532–535.

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

5. Hosseini S.G., Abazari R., Gavi A. Pure CuCr_2O_4 nanoparticles: Synthesis, characterization and their morphological and size effects on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate // Solid State Sciences. – 2014. – V. 37. – P. 72–79.

6. Liu D., Zemlyanov D., Wu T., Lobo-Lapidus R.J., Dumesic Ja.A., Miller Je.T., Marshall C.L. Deactivation mechanistic studies of copper chromite catalyst for selective hydrogenation of 2-furfuraldehyde // J. of Catalysis. – 2013. – V. 299. – P. 336–345.

7. Yadav R.S., Havlica Ja., Masilko Ji., Kalina L., Waserbauer Ja., Hajdúchová M., Enev V., Kuřitka I., Kožáková Z. Effects of annealing temperature variation on the evolution of structural and magnetic properties of NiFe_2O_4 nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel auto-combustion method // J. of Magnetism and Magnetic Mat. – 2015. – V. 394. – P. 439–447.

8. Zhang D., Pu X., Du K., Yu Yo.M., Shim Ja.Je., Cai P., Kim S.I., Seo H.Ji. Combustion synthesis of magnetic $\text{Ag}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composites with enhanced visible-light photocatalytic properties // Separation and Purification Technology. – 2014. – V. 137. – P. 82–85.

References

1. Ivanov V.V., Talanov V.M., Shabelskaja N.P. Rentgeno-fazovoe issledovanie sistemy $\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{CuCr}_2\text{O}_4$ // Izv. RAN. Neorgan. mater. 2000. T. 36, no. 11. pp. 1386–1391.

2. Talanov V.M., Uljanov A.K., Shabelskaja N.P. Sposob poluchenija ferrita-hromita nikelja (II) // S 1 2293605 RU B 01 J 23/86, B 22 F 3/12 / Juzh.-Ros. gos. tehn. un-t (NPI). no. 2005132550; Zajavl. 21.10.2005; Opubl. 20.02.2007, Bjul. no. 5.

3. Shabelskaja N.P. Sintez kompozicionnogo materiala $\text{TiO}_2/\text{Fe}_{1,92}\text{Ti}_{0,61}\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ i ego kataliticheskie svojstva [Tekst] / N.P. Shabelskaja, E.A. Zelenskaja, A.A. Postnikov i dr. // Fundamentalnye issledovanija. 2015. no. 9 (3). pp. 532–535.

4. Shabelskaja N.P. Sintez i fazoobrazovanie v sisteme $\text{NiO}-\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ [Tekst] / N.P. Shabelskaja, V.V. Ivanov, V.M. Talanov i dr. // Steklo i keramika. 2014. no. 1. pp. 20–24.

5. Hosseini S.G., Abazari R., Gavi A. Pure CuCr_2O_4 nanoparticles: Synthesis, characterization and their morphological and size effects on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate // Solid State Sciences. 2014. V. 37. pp. 72–79.

6. Liu D., Zemlyanov D., Wu T., Lobo-Lapidus R.J., Dumesic Ja.A., Miller Je.T., Marshall C.L. Deactivation mechanistic studies of copper chromite catalyst for selective hydrogenation of 2-furfuraldehyde // J. of Catalysis. 2013. V. 299. pp. 336–345.

7. Yadav R.S., Havlica Ja., Masilko Ji., Kalina L., Waserbauer Ja., Hajdúchová M., Enev V., Kuřitka I., Kožáková Z. Effects of annealing temperature variation on the evolution of structural and magnetic properties of NiFe_2O_4 nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel auto-combustion method // J. of Magnetism and Magnetic Mat. 2015. V. 394. pp. 439–447.

8. Zhang D., Pu X., Du K., Yu Yo.M., Shim Ja.Je., Cai P., Kim S.I., Seo H.Ji. Combustion synthesis of magnetic $\text{Ag}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composites with enhanced visible-light photocatalytic properties // Separation and Purification Technology. 2014. V. 137. pp. 82–85.