

УДК 666.653

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ШПИНЕЛИ В СИСТЕМЕ ФЕРРИТ НИКЕЛЯ (II) – ХРОМИТ НИКЕЛЯ (II) – ХРОМИТ МЕДИ (II) В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА КАЛИЯ

¹Шабельская Н.П., ¹Кузьмина Я.А., ²Антоненко Е.М.

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

²ФГАОУ ВО «Южный Федеральный университет», Ростов-на-Дону

В работе на основании изучения процесса формирования структуры шпинели в сложной оксидной системе состава $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiCr}_2\text{O}_4\text{-CuCr}_2\text{O}_4$ в присутствии малых добавок хлорида калия показано, что в образцах, имеющих сложный катионный состав, возможно формирование нескольких шпинельных твердых растворов. Полученные материалы охарактеризованы с применением метода РФА. Предложен механизм формирования структуры материала. Для полученных материалов выявлено наличие повышенной адсорбционной активности в процессах поглощения катионов кадмия из водного раствора по сравнению с материалами, синтезированными по классической керамической технологии. Разработанные технологические приемы получения шпинелей на основе сложных оксидных систем ферритов-хромитов переходных элементов могут быть использованы для получения материалов со структурно-чувствительными свойствами. Синтезированные твердые растворы могут быть полезны в качестве материалов для очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах катионы кадмия.

Ключевые слова: ферриты и хромиты переходных элементов, шпинели, синтез, минерализатор хлорид калия, адсорбция катионов кадмия

FEATURES OF FORMATION OF THE SPINEL STRUCTURE IN THE SYSTEM FER-RIT OF NICKEL (II)-CHROMIT OF NICKEL (II) – CHROMIT OF COPPER (II) IN THE PRESENCE OF POTASSIUM CHLORIDE

¹Shabelskaya N.P., ¹Kuzmina Ya.A., ²Antonenko E.M.

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

²Southern Federal University, Rostov-on-Don

On the basis of studying of process of formation of spinel structure in the complex is oxid the system composition $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiCr}_2\text{O}_4\text{-CuCr}_2\text{O}_4$ and in the presence of small additions of potassium chloride it is shown that in samples with a complex cationic composition, the formation of multiple spinel solid solutions possible. The resulting materials were characterized using the method of X-Ray. was proposed the mechanism of formation of structure of material. The obtained materials revealed the presence of high adsorption activity in the processes of absorption of cadmium cations from aqueous solution in comparison with materials synthesized by the classical ceramic technology. Developed technological methods for obtaining spinels based on complex oxide systems of ferrites-chromites of transition elements can be used to obtain materials with the structural-sensitive properties. The synthesized solid solutions can be useful as materials for wastewater treatment of industrial enterprises using in the production cycles, the cations of cadmium.

Keywords: ferrites and chromites of transition elements, spinel, synthesis, mineralizer potassium chloride, adsorption of cadmium cations

Твердые растворы со структурой шпинели на основе ферритов и хромитов переходных элементов являются объектом интенсивного изучения. Большой научный интерес к подобным системам вызван наличием широкого комплекса свойств, важных для современной техники. Так, феррит никеля (II), наряду с традиционным применением в качестве магнитомягкого материала [10], может быть использован как адсорбент катионов Fe^{2+} из водных растворов [7], катализатор окисления метана [14]. Промышленное использование хромитов меди (II) связано, прежде всего, с их каталитическими свойствами [6, 12], хромит никеля (II) – это датчик ацетона [22], оксидов азота при высоких температурах [23].

Отличительной особенностью рассматриваемых шпинелей является наличие в них атомов *d*-элементов, часть из которых находится в электронном вырожденном состоянии. Как известно [1], системы, основное состояние которых орбитально вырождено, в большинстве случаев являются неустойчивыми. У них проявляется тенденция к снятию вырождения путем спонтанного понижения симметрии. Это явление носит название эффекта Яна – Теллера. Например, у иона Zn^{2+} (он имеет конфигурацию d^{10}) все орбиты d_{xy} , d_{yz} заполнены полностью и электронная оболочка сферически симметрична. Удаление электрона с одной из орбит нарушает симметрию. При достаточной концентрации таких атомов в кристалле воз-

никает кооперативный эффект Яна – Теллера (упорядочение локально искаженных полиэдров). Результатом этого является понижение общей энергии кристалла и изменение его симметрии. При повышенных температурах искажения ориентируются статистически и симметрия кристалла в целом остается кубической. При понижении температуры происходит переход к фазе с более низкой симметрией. В системе твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ было установлено при комнатной температуре наличие четырех фаз: кубической (пространственная группа $Fd\bar{3}m$ (K)), двух тетрагональных (пространственная группа $I4_1/amd$), отличающиеся степенью тетрагональности ($c/a < 1$ (T_1) и $c/a > 1$ (T_2)) и ромбической (пространственная группа $Fddd$) [17]. Для ферритов-хромитов никеля (II) состава $\text{NiCr}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_4$ было отмечено [1], что, наряду со структурным, происходит и магнитный фазовый переход.

Формирование структуры шпинели с применением традиционного керамического метода из оксидов соответствующих металлов [4, 8, 13] является длительным и энергоемким процессом. В этой связи внимание исследователей концентрируется на поиске возможностей получения материалов заданного состава и свойств с применением новых технологических решений, например, разложением гидроксидов [16, 19], солей [5, 8, 20], используют гидротермальные методы [11, 15], микроволновое воздействие [9]. Одним из методов увеличения скорости формирования структуры материалов является введение в состав шихты галогенидов щелочных металлов [3]. При этом остается неясным вопрос о возможности синтеза по такой методике шпинелей, содержащих хромиты переходных элементов.

Большой объем публикаций по синтезу и изучению свойств оксидных соединений переходных элементов свидетельствует об актуальности исследований в этой области. Синтез материалов на основе сложных оксидных систем часто сопровождается применением (или образованием в ходе реакции) соединений, оказывающих негативное влияние на здоровье человека (например, этиленгликоль [10], соединения Cr(VI) [21]). В этой связи разработка способа получения материалов со структурой шпинели с сокращенным циклом термообработки, без применения экологически опасных материалов является актуальной задачей химической технологии.

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности ускоренного синтеза шпинелей в системе NiFe_2O_4 - NiCr_2O_4 - CuCr_2O_4 из оксидов переходных элементов в присутствии хлорида калия.

Материалы и методы исследования

Образцы ферритов-хромитов никеля-меди были получены из оксидов никеля (II), меди (II), хрома (III) квалификации «хч», железа (III) квалификации «для ферритов», хлорида калия квалификации «хч».

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре STOE IPDS II, использовали $\text{Cu-K}\alpha$ излучение и ДРОН-3, $\text{Co-K}\alpha$ излучение. Уточнение структуры фаз, входящих в образцы, проводили по рефлексам 220, 311, 222, 422, 333, 440, 533 для фазы кубической шпинели, 312 и 321 для фазы тетрагональной шпинели.

Эксперимент по изучению поглощающей способности материалов проводили при комнатной температуре. Адсорбционную активность шпинелей оценивали по сорбции катионов кадмия (II) из нитратных растворов. В ходе эксперимента к 50 мл модельного раствора добавляли определенное количество подготовленного образца шпинели и выдерживали в течение 1,5 часов, периодически помешивая. Содержание катионов кадмия (II) в исследуемом растворе определяли комплексонометрическим 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 ΔC – уменьшение концентрации ионов металла в растворе, мг/л, V – объем раствора, мл, m – масса шпинели, г.

Для проведения эксперимента образцы измельчали до размера зерен 0,3 мм, помещали в раствор нитрата кадмия (II) с концентрацией 1 моль/л, выдерживали в течение 1,5 часов, периодически перемешивая.

Результаты исследования и их обсуждение

Для синтеза образцов ферритов-хромитов никеля (II) – меди (II) были использованы оксиды никеля (II), меди (II), хрома (III) марки «хч», железа (III) марки «для ферритов» в стехиометрическом соотношении, отвечающем составу твердых растворов в системе NiFe_2O_4 - NiCr_2O_4 - CuCr_2O_4 . На стадии гомогенизации в состав шихты вводили минерализатор (до 1 мас. %), в качестве которого использовали хлорид калия. Выбор минерализатора определяется его широкой доступностью и экологической безопасностью.

Исходные вещества гомогенизировали в агатовой ступке в присутствии этилового спирта. Далее смесь брикетировали в таблетки под давлением 15 кПа и подвергали термообработке при температуре 850 °C в течение 5 часов.

По окончании термообработки образцы измельчали, отмывали от минерализатора до отрицательной реакции на хлорид-ионы в фильтрате.

В результате анализа рентгенограмм установлено, что во всех образцах синтез

прошел полностью (на рентгенограммах отсутствуют линии, характеризующие фазы исходных оксидов). В образцах установлено образование только фаз шпинели. На рис. 1 приведен фрагмент типичной рентгенограммы образца изучаемой системы.

В результате анализа рентгенограмм для системы $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiCr}_2\text{O}_4\text{-CuCr}_2\text{O}_4$ (рис. 2) установлено существование при комнатной температуре трех многофазных точек: 1) точка сосуществования кубической фазы, пространственная группа $Fd3m$ (K), тетрагональной фазы, пространственная группа $I4_1/amd$ со степенью тетрагональности $c/a < 1$ (T_1) и ромбической фазы, пространственная группа $Fdd2$ (R); 2) точка сосуществования кубической $Fd3m$, тетрагональной $I4_1/amd$ с $c/a > 1$ (T_2) и ромбической $Fdd2$ -фаз; 3) точка сосуществования кубической $Fd3m$, двух тетрагональных $I4_1/amd$ с $c/a > 1$ (T_2), $I4_1/amd$ с $c/a < 1$ (T_1) и ромбической $Fdd2$ -фаз, а также несколько морфотропных областей (включающих две

фазы) – смеси фаз кубическая и тетрагональная ($K + T_2$, $K + T_1$), кубическая и ромбическая ($K + R$), тетрагональная и ромбическая ($T_2 + R$, $T_1 + R$).

Формирование в образцах различных модификаций шпинели может быть связано с проявлением эффекта Яна – Теллера. Искажение структуры ферритов и хромитов в рассматриваемой системе может быть связано с наличием ян-теллеровских катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в тетраэдрических узлах кристаллической решетки шпинелей, Cu^{2+} в октаэдрических позициях. В случае присутствия Cu^{2+} в А-позициях будет образовываться тетрагонально искаженная структура с образованием фазы T_1 ; при наличии Ni^{2+} в А-позициях или Cu^{2+} в В-узлах – фаза T_2 . При наличии в системе двух ян-теллеровских катионов вероятно формирование ромбической модификации. На рис. 3 приведены фрагменты структуры шпинели с возможными вариантами искажений.

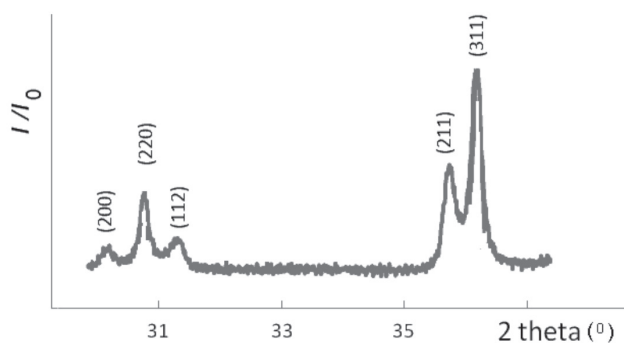


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы образцов шпинелей $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$, полученных из оксидов металлов в присутствии KCl

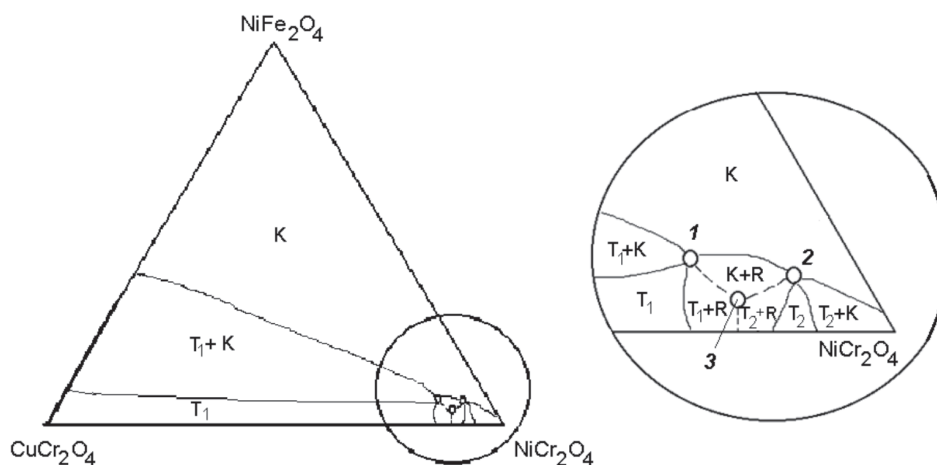


Рис. 2. Фазовые равновесия в системе твердых растворов $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiCr}_2\text{O}_4\text{-CuCr}_2\text{O}_4$, полученных из оксидов металлов в присутствии KCl при температуре термообработки 850°C

Наличие в рассматриваемой системе тетрагональных и ромбической фаз определяет перспективность изучения не только их структурных особенностей, но и, что особенно ценно с точки зрения практического применения, физико-химических свойств. Весьма вероятно проявление в низкосимметричных фазах различных аномальных свойств [1]. Изучению свойств материалов в двухфазных областях (а таких областей в синтезированных системах несколько) до сих пор уделялось мало внимания. Между тем совместное присутствие в образцах нескольких фаз создает повышенную дефектную структуру и, как следствие, определяет возможность проявления различных аномалий физико-химических свойств.

Согласно полученным данным, введение в систему оксидов $\text{NiO-CuO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ минерализатора (хлорида калия) при наличии в образце всех четырех оксидов и достаточном количестве янтеллеровских катионов приводит к формированию морфотропных областей, содержащих две шпинельные фазы. В настоящее время считается установленным фактом [1], что системы «феррит-хромит переходного металла» являются неограниченно взаимно растворимыми и образуют непрерывный ряд твердых растворов. В этой связи особый интерес вызывает выявленный экспериментально факт существования в образце двух фаз шпинельных твердых растворов.

Установленный эффект формирования в одном образце двух шпинельных фаз может быть связан с изменением механизма протекания реакции. Как известно, в ходе топомеханического процесса образование продуктов происходит за счет диффузии катионов по вакантным местам кристаллов [2]. При этом скорость диффузии определяется природой диффундирующего катиона. Согласно данным [2], в рассматриваемой системе катионы будут участвовать в диффузионных процессах в следующей последовательности (в порядке убывания вероятности диффузии катиона): $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Ni}$. Следовательно, в системе можно было ожидать образования фаз феррита меди (II), хромита меди (II) и далее, на их основе – твердых растворов более сложного состава. На завершающем этапе синтеза следовало ожидать формирования одного твердого раствора, содержащего катионы всех переходных металлов этой системы. Подобный факт был установлен ранее [4].

Проведение процесса в присутствии хлорида калия, вероятно, направляет реакцию по другому пути. В зоне контакта фаз образуется микрорасплав, который покрывает зерна компонентов. В этой связи поверхностная диффузия значительно облегчается и протекает одновременно в разных направлениях пространства с формированием параллельно всех возможных промежуточных соединений. Кроме того, по-видимому, диффузия не связана с природой диффундирующего атома.

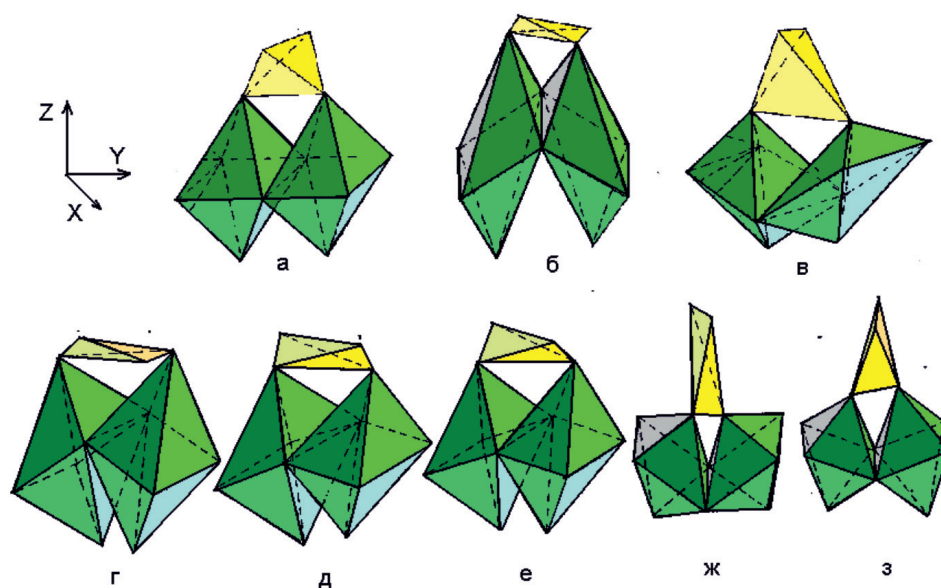


Рис. 3. Фрагмент шпинельной структуры: октаэдры и тетраэдр между ними: а – кубическая $Fd\bar{3}m$ -фаза, б – тетрагональная $I4_1/amd$ с $c/a > 1$, в – тетрагональная $I4_1/amd$ с $c/a < 1$, г–д – примеры ромбического искажения структуры $Fdd2$ -фазы

Для ряда образцов синтезированных ферритов-хромитов никеля (II) – меди (II) была исследована адсорбционная активность N в процессах поглощения катионов кадмия (II) из водных растворов (таблица). Для проведения сравнительной оценки свойств шпинелей, полученных с использованием различных технологических приемов, были изучены также адсорбционные свойства материалов одинакового химического состава, содержащих одну фазу шпинели (синтезированных по классической керамической технологии из оксидов соответствующих элементов).

Величина удельной адсорбции (N)
катионов кадмия из водного
раствора образцами состава
 $0,3\text{NiO}-0,3\text{Fe}_2\text{O}_3-0,7\text{CuO}-0,7\text{Cr}_2\text{O}_3$

№ образца	Условия синтеза	N , мг/г
1	По керамической технологии	248
2	В присутствии KCl при температуре 900 °C	326
3	В присутствии KCl при температуре 850 °C	389

Согласно результатам исследования, значение величины удельной адсорбции N для материалов, полученных в присутствии хлорида калия, превышает эту величину для шпинелей того же состава, синтезированных по классической керамической технологии, более чем на 20 %. Эти результаты могут быть полезны для разработки материалов, пригодных в процессах очистки сточных вод промышленных предприятий от катионов тяжелых металлов.

Выводы

1. Изучен процесс формирования структуры шпинели в сложной оксидной системе состава $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiCr}_2\text{O}_4\text{-CuCr}_2\text{O}_4$ в присутствии малых добавок хлорида калия. Предложен механизм формирования структуры материала.

2. Для полученных материалов выявлено наличие повышенной адсорбционной активности в процессах поглощения катионов кадмия из водного раствора по сравнению с материалами, синтезированными по классической керамической технологии.

3. Разработанные технологические приемы получения шпинелей на основе сложных оксидных систем ферритов-хромитов переходных элементов могут быть использованы для получения материалов со структурно-чувствительными свойствами.

4. Синтезированные твердые растворы могут быть полезны в качестве материалов

для очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах катионы кадмия.

Список литературы

1. Белов К.П., Горяга А.Н., Антошина Л.Г., Попов Ю.Ф. Изменение магнитных и магнитострикционных свойств феррита $\text{NiFe}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$ при переходе из кубической фазы в тетрагонально искаженную // ФТТ. – 1973. – Т. 15, № 2. – С. 580–582.
2. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
3. Червинко А.Г. Влияние анионов галогенов на процесс образования феррита цинка из окислов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1972. – Т. 15, № 12. – С. 1831–1834.
4. Шабельская Н.П. Синтез и фазообразование в системе $\text{NiO-CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ // Стекло и керамика. – 2014. – № 1. – С. 20–24.
5. Шабельская Н.П. Процессы фазообразования в системе $\text{NiO-CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ при разложении солей // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 55, № 11. – С. 1205–1209.
6. Acharyya S.S. Fabrication of CuCr_2O_4 spinel nanoparticles: A potential catalyst for the selective oxidation of cycloalkanes via activation of $\text{Csp}^3\text{-H}$ bond // Catalysis Communications. – 2015. – V. 59. – P. 145–150.
7. Bakr Al-S.A. Removal of ferrous ions from their aqueous solutions onto NiFe_2O_4 -alginate composite beads // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2015. – V. 3. – P. 1486–1496.
8. Bid S. Microstructure characterization of mechanosynthesized nanocrystalline NiFe_2O_4 by Rietveld's analysis // Phys. E. – 2007. – V. 39. – P. 175–184.
9. Bousquet-Berthelin C. Flash microwave synthesis of trevorite nanoparticles // J. of Solid State Chem. – 2008. – V. 181. – P. 616–622.
10. Chen L. Size-controlled synthesis and magnetic properties of NiFe_2O_4 hollow nanospheres via a gel-assisted hydrothermal route // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 491. – P. L33–L38.
11. Chen L. Large-scale synthesis of uniform spinel ferrite nanoparticles from hydrothermal decomposition of trinuclear heterometallic oxo-centered acetate clusters // Mat. Lett. – 2009. – V. 63. – P. 1099–1101.
12. Hosseini S.G. / 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.
13. Dollase W.A. The Spinel CuCr_2O_4 and CuRh_2O_4 // Acta Cryst. – 1997. – V. C53. – P. 657–659.
14. Feng S. Synthesis of porous NiFe_2O_4 microparticles and its catalytic properties for methane combustion // Materials Science and Engineering B. – 2011. – V. 176. – P. 1509–1512.
15. Gomes J. de A. Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. – P. 6220–6227.
16. Gunjaker J.L. Chemical synthesis of spinel nickel ferrite (NiFe_2O_4) nano-sheets // Appl. Surface Sci. – 2008. – V. 254. – P. 5844–5848.
17. Kanamori J. Crystal Distortion in Magnetic Compounds // J. Appl. Phys. – 1960. – V. 31. – № 5. – P. 14S-23S.
18. Kennedy B.J. The role of orbital ordering in the tetragonal-to-cubic phase transition in CuCr_2O_4 // J. of Solid State Chem. – 2008. – V. 181. – P. 2227–2230.
19. Nordhei C. Nanophase cobalt, nickel and zinc ferrites: synchrotron XAS study on the crystallite size dependence of metal distribution // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – V. 10. – P. 1053–1066.
20. Padmanaban N. Solid State Studies on Rhodium-Substituted CuCr_2O_4 Spinel Oxide // J. of Solid State Chem. – 1990. – V. 86. – P. 286–292.
21. Sanoop A.P. Synthesis and characterization of a novel copper chromite catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate // Thermochimica Acta. – 2015. – V. 606. – P. 34–40.
22. Zhang H. NASICON-based acetone sensor using three-dimensional three-phase boundary and Cr-based spinel oxide sensing electrode // Solid State Ionics. – 2014. – V. 262. – P. 283–287.
23. Zhuiykov S. Potentiometric NO_x sensor based on stabilized zirconia and NiCr_2O_4 sensing electrode operating at high temperatures // Electrochemistry Communications. – 2001. – V. 3. – P. 97–101.