

УДК 661.8

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФЕРРИТОВ И ХРОМИТОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Шабельская Н.П., Кузьмина Я.А., Миюц Е.В.

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

В работе представлены результаты систематического изучения процессов формирования структуры шпинели ряда ферритов и хромитов переходных элементов в присутствии галогенидов щелочных металлов. Полученные материалы охарактеризованы с применением метода РФА. Предложен механизм формирования структуры материала. Выявлено, что синтез материалов в присутствии хлорида калия, бромидов калия и натрия, а также смеси хлоридов калия и натрия приводит к наиболее полному формированию структуры целевого продукта. Введение в реакционную систему фторида или хлорида натрия не приводит к положительному результату. Разработанные технологические приемы позволяют получать шпинели на основе сложных оксидных систем ферритов и хромитов переходных элементов с существенным сокращением продолжительности производственного цикла и температурных условий термообработки. Синтезированные составы могут быть использованы для получения материалов со структурно-чувствительными свойствами.

Ключевые слова: ферриты и хромиты переходных элементов, шпинели, синтез, минерализатор, галогениды щелочных металлов

FEATURES OF THE FORMATION OF FERRITES AND CHROMITES OF TRANSITION ELEMENTS IN THE PRESENCE OF ALKALI METAL HALIDES

Shabelskaya N.P., Kuzmina Ya.A., Miyuts E.V.

Platov South-Russian State Polytechnic University, Nowotsherkassk, e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

The paper presents the results of a systematic study of the processes of formation of spinel structure of a number of ferrites and chromites of transition elements in the presence of alkali metal halides. The resulting materials were characterized using X-ray method. Discussed the mechanism of formation of structure of the material. It is revealed that the synthesis of materials in the presence of chloride of potassium, bromides of potassium and sodium, and a mixture of chlorides of potassium and sodium leads to the formation of the structure of the target product. Introduction in the reaction system of a fluoride or chloride of sodium does not lead to a positive result. Developed technological methods allow to obtain spinel-based complex oxide systems of ferrites and chromites of transition elements with a significant shortening of the production cycle and temperature conditions of the heat treatment. The synthesized compounds can be used to obtain materials with the structural-sensitive properties.

Keywords: ferrites and chromites of transition elements, spinel, synthesis, the mineralizer, halides of alkali metals

Ферриты и хромиты переходных элементов являются объектом интенсивного изучения благодаря удачному сочетанию важных технологических свойств. Они могут быть использованы как магнитные и диэлектрические материалы, фотокатализаторы, датчики и сенсоры, адсорбенты, электроды для литий-ионных аккумуляторов, керамические пигменты.

Несмотря на активно развивающееся направление синтеза наноструктурированных материалов, для получения твердых материалов со структурой шпинели по-прежнему широко используют классическую керамическую технологию [1]. Она позволяет получать материалы контролируемого химического состава без выброса вредных побочных продуктов процесса. Одним из существенных недостатков керамической технологии является длительность производственного цикла и необходимость применения высоких

температур термообработки, что приводит к увеличению расходов на получение материалов.

В этой связи разработка научных основ экологичного способа получения ферритов и хромитов переходных элементов со структурой шпинели при пониженной температуре термообработки с меньшей продолжительностью является актуальной задачей химической технологии неорганических веществ.

Для получения шпинелей по классическому способу обычно используют оксиды, соли и гидроксиды соответствующих металлов. В двух последних случаях исходные вещества после соответствующей обработки переводят в форму оксидов. Далее образование структуры происходит по схожему механизму для всех перечисленных соединений. Реализуют производство по керамической технологии двумя способами:

1) смешиванием оксидов соответствующих металлов, брикетированием и последующим обжигом смеси при температуре 800–1650 °С в течение 50–300 часов [2, 3];

2) смешиванием оксидов соответствующих металлов, предварительным обжигом при температуре 750–900 °С в течение 3–5 часов, размолом, брикетированием и спеканием при температуре 900–1200 °С в течение 3–5 часов [4].

Так, ферриты и хромиты состава $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ могут быть получены: при 1400 °С в течение 7 часов [5]; при 1200 °С в течение 90 часов [6]; синтез проводили при температуре 1200 °С в течение 60 часов [7]. В [7–9] приводят сведения о синтезе твердых растворов состава $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$: 900 °С в течение 120 часов [8, 9] и при 1100 °С в течение 7 суток [7]. Шпинели состава $\text{CoFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ получали при 900 °С в течение 400 часов [9] и при 1200 °С в течение 70 часов [7]. Широкий разброс данных по синтезу отдельных составов ферритов и хромитов переходных элементов по керамической технологии может быть связан с различным гранулометрическим составом исходных порошков оксидов, а также различными условиями брикетирования шихты.

Как видно из приведенных выше данных, синтез шпинелей по такому способу проходит при высоких температурах и требует длительной термообработки. Из наиболее распространенных методов, повышающих интенсивность процесса образования шпинелей, следует отметить такие, как введение в состав шихты малых количеств добавок, образующих газовую фазу; использование в процессе солей галогенидов; выращивание шпинелей из высокотемпературных растворов-расплавов; горячее прессование тонких порошков; гидротермальное воздействие, использование в процессе шпинелеобразования окислительно-восстановительных реакций, введение органических прекурсоров и др.

Наиболее доступным способом достижения такого результата является введение в состав шихты галогенида щелочного металла. Целью настоящего исследования являлось изучение влияния добавки ряда галогенидов щелочных металлов на процесс формирования структуры ферритов и хромитов переходных элементов и выбор оптимальных технологических режимов производства шпинелей.

Материалы и методы исследования

Для синтеза образцов ферритов и хромитов никеля (II), цинка были использованы оксиды никеля (II), цинка, хрома (III) марки «хч», железа (III) марки «для ферритов». В качестве минерализатора использовали

галогениды щелочных металлов (NaCl, KCl, NaBr, KBr, NaF) в количестве 1 % (мас.).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на аппарате Thermo Scientific ARLX'TRA Powder Diffractometer, использовали монохроматизированное $\text{Cu K}\alpha$ -излучение, методом сканирования по точкам (шаг 0,01 °, время накопления в точке 2 с) в интервале значений 2θ от 5 ° до 85 °. Определение качественного фазового состава осуществляли с помощью PDF-2 в программном комплексе Crystallographica в Центре коллективного пользования (ЦКП) «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова; на рентгеновском дифрактометре STOE IPDS II на базе Технического университета, г. Дрезден, Германия (использовали $\text{Cu K}\alpha$ излучение).

При анализе количественного соотношения между фазами использовали зависимость

$$\frac{k_i \cdot V_i}{f_i} = C_i.$$

Здесь k_i – коэффициент, учитывающий вклад интенсивности i -й линии в интегральную интенсивность линий, характеризующих данную фазу; V_i – объем элементарной ячейки i -й фазы, f_i – атомный фактор рассеяния i -й фазы, C_i – относительная концентрация.

Результаты исследования и их обсуждение

Синтез ряда ферритов и хромитов (NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 , ZnFe_2O_4 , ZnCr_2O_4 , CoFe_2O_4) осуществляли по керамической технологии из оксидов переходных элементов ZnO, NiO, CoO, Cr_2O_3 марки «хч», Fe_2O_3 марки «для ферритов». В качестве добавки использовали галогениды щелочных металлов (NaCl, KCl, NaBr, KBr, NaF) в количестве 1 % (мас.). Исходные оксиды и введенный минерализатор гомогенизировали в агатовой ступке в течение часа. Полученную смесь прессовали в таблетки под давлением 15 МПа и подвергали термообработке в течение 0,5–5 часов при различных температурах.

По окончании реакции добавку минерализатора удаляли промыванием в деионизированной воде.

На рис. 1 приведены данные изучения действия добавки галогенидов щелочных металлов на процесс формирования структуры шпинели ряда составов. Термообработку проводили при 800 °С.

Согласно полученным результатам, наиболее полно проходит формирование целевого продукта – шпинели – в присутствии хлорида калия и бромидов калия и натрия.

Для определения оптимальной продолжительности термообработки был проведен ряд экспериментов, результаты которых представлены в таблице. В качестве добавки использовали хлорид калия.

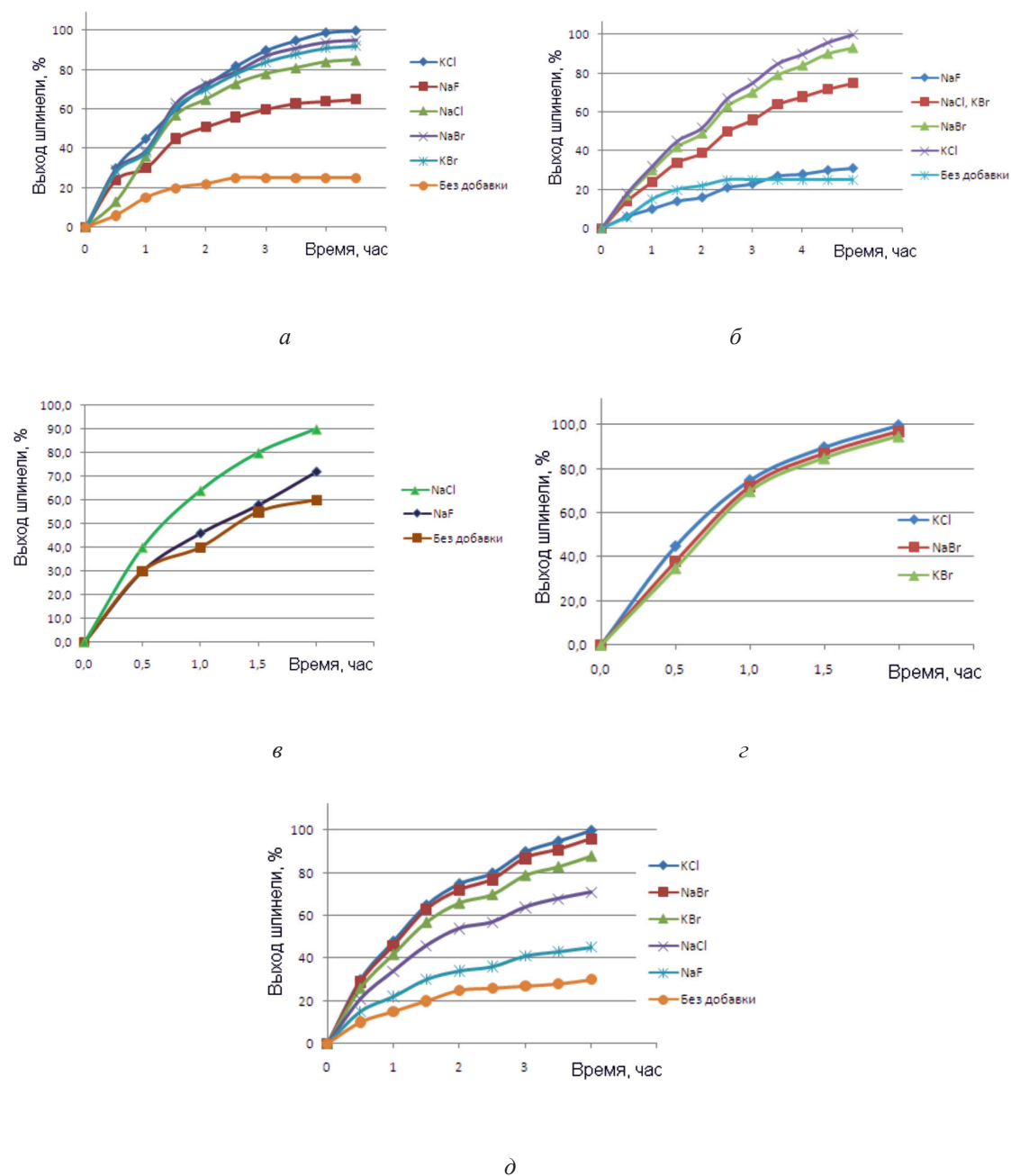


Рис. 1. Количество образовавшейся шпинели в зависимости от введенной модифицирующей добавки: а – NiFe_2O_4 , б – NiCr_2O_4 , в, г – ZnFe_2O_4 , д – ZnCr_2O_4

Продолжительность термообработки для полного формирования структуры шпинели

Состав шпинели	Продолжительность термообработки, час при температуре, °С			
	700	800	900	1000
ZnFe_2O_4	3,5	2	1	—
ZnCr_2O_4	5	4	2	—
NiFe_2O_4	—	4,5	3	1,5
NiCr_2O_4	—	5	4	2

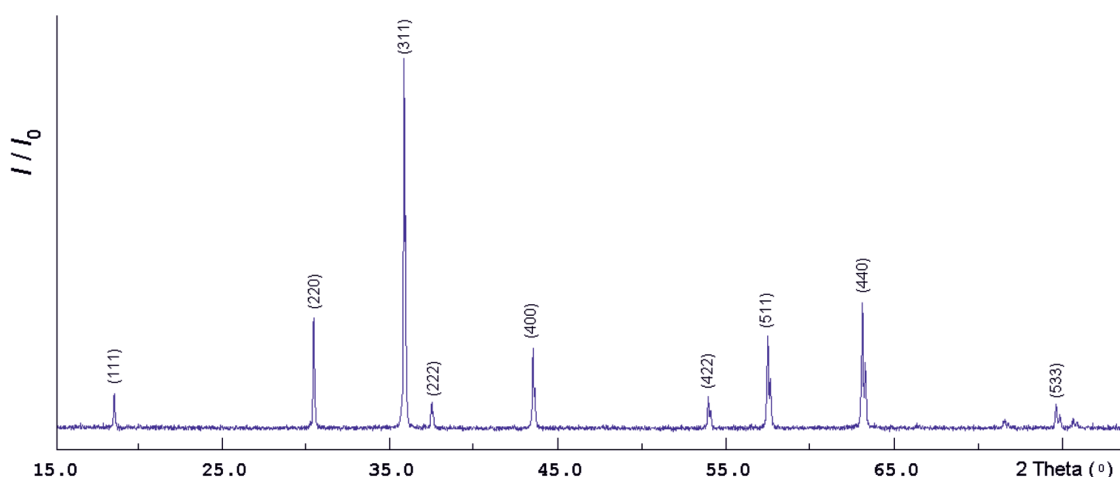


Рис. 2. Рентгенограмма образца феррита кобальта (II)

Как видно из представленных (рис. 1) результатов исследования, синтез ферритов и хромитов переходных элементов с существенным сокращением производственного цикла может быть осуществлен в присутствии 1 % (мас.) минерализатора – хлорида калия, бромида калия или бромида натрия. Увеличение скорости реакции шпинелеобразования отмечено для ферритов цинка и никеля (II) в 1,4–4,5 раза, для хромитов – в 2,2–4,4 раза.

С целью подбора более экономичного минерализатора опробован синтез в присутствии смеси 50 % KCl + 50 % NaCl, которая образует легкоплавкую эвтектику при температуре 650 °С, что может положительно влиять на скорость процесса формирования структуры. Проведение процесса в заданных условиях сопровождается формированием структуры шпинели, как и в случае добавки чисто хлорида калия.

В результате проведенных экспериментальных исследований по выбору минерализатора и определения технологических параметров процесса можно сделать следующее заключение. Для полного проведения процессов формирования структуры для всех изученных составов требуется не более 5 часов; оптимальная температура термообработки – 800–900 °С, минерализатор – NaBr, KBr, KCl. Из ряда рекомендованных галогенидов щелочных металлов хлорид калия является наиболее дешевым (его стоимость ниже стоимости бромидов натрия и калия в 3–5 раз). В этой связи дальнейшие исследования проводили с добавкой KCl как наиболее экономически целесообразного, экологически безопасного (калий – макроэлемент) вещества.

С целью проверки выявленных закономерностей был осуществлен синтез феррита кобальта (II) по описанной выше технологии в присутствии 1 % (мас.) хлорида калия. Термообработку проводили при температуре 800 °С в течение 5 часов. На рис. 2 представлен фрагмент дифрактограммы полученного материала, пики соответствуют CoFe_2O_4 (Cobalt Iron Oxide, PDF Number 000-03-0864, параметр элементарной кубической ячейки $a = 0,8377$ нм). На рис. 3 приведена микрофотография образца. Как видно из представленных рисунков, в условиях эксперимента формируется структура шпинели с хорошо окристаллизованными зернами.

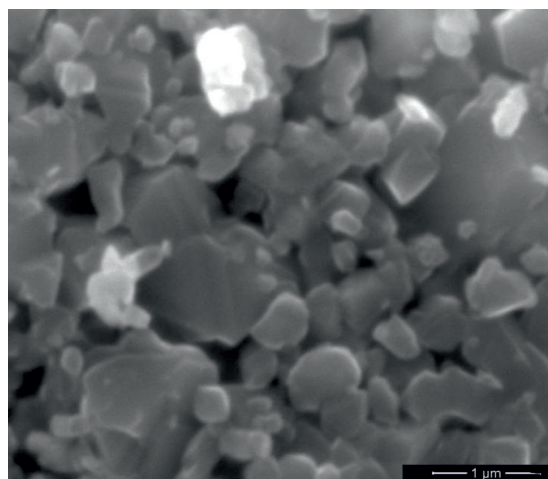
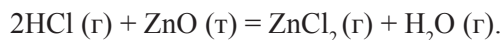
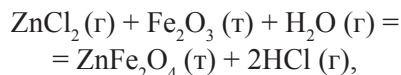
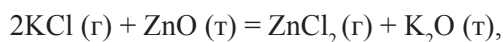
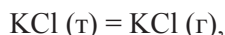


Рис. 3. Микрофотография феррита кобальта (II)

Интенсификацию шпинелеобразования ряд авторов [10, 11] связывает с участием в процессе газовой фазы. Так, в [11] был

предложен механизм формирования фазы шпинели в присутствии галогенидов:



Одним из возможных факторов ускорения процесса формирования структуры может выступать расплав галогенида металла. Подобный эффект был отмечен ранее [12, 13] в процессе синтеза в системе $\text{NiO-CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ в присутствии KCl .

В пользу высказанного предположения может выступать тот факт, что существенное увеличение скорости реакции отмечено в присутствии только части введенных галогенидов (хлорида калия, бромида калия и натрия, эквимольной смеси хлоридов калия и натрия). Все перечисленные выше галогениды и их смесь имеют температуру плавления ниже, чем температура проведения реакции. Для хлорида и фторида натрия, имеющих температуры плавления выше температурных условий процесса, эффект от введенной добавки был заметен слабее (рис. 1).

Если исходить из предположения, что в реакции будет принимать участие расплав хлорида калия, формирование структуры может протекать по следующему механизму. При повышении температуры образуется микро-расплав галогенида щелочного металла, смачивающий поверхность зерна. В расплаве образуются полярные ионы металла и галогена, которые за счет действия сил электростатического притяжения облегчают отрыв катиона переходного металла из решетки исходного оксида и перенос его в реакционную зону. Различия в количественном факторе влияния введенной добавки могут быть объяснены различной энергией связи «катион-кислород» в кристаллической решетке исходного оксида.

При введении в исходную шихту 1% хлорида калия были синтезированы шпинели состава $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, $\text{CoFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4 - \text{NiCr}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{CuCr}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ [14]. Установлено, что введение добавки хлорида калия позволяет увеличить скорость процесса образования шпинелей в 15–100 раз.

Выводы

1. Проведено комплексное изучение процесса формирования структуры шпинели ряда ферритов и хромитов переходных элементов в ходе топохимического процесса с введением добавок хлорида, бромида калия и натрия, фторида натрия. Показано, что введение галогенида щелочного метал-

ла приводит к существенному ускорению реакции шпинелеобразования.

2. Показано, что наиболее выраженное ускоряющее действие на процесс формирования структуры шпинели оказывают хлорид калия, бромиды калия и натрия. Введение фторида и хлорида натрия не приводит к полному формированию структуры в изученных условиях. Высказано предположение о существенной роли микрорасплава галогенида щелочного металла в механизме формирования структуры.

3. Определены экспериментально значения температуры термообработки, продолжительности синтеза целевого продукта. Предложенные технологические решения могут быть полезны для производства керамических материалов специального назначения на основе оксидных соединений ферритов и хромитов переходных элементов.

Список литературы

1. Ткачев А.Г. Влияние углепромышленных отходов на формовочные, сушильные и обжиговые свойства керамической массы / А.Г. Ткачев, Е.А. Яценко, В.А. Смолий, А.С. Косарев, Е.Б. Дзюба // Техника и технология силикатов. – 2013. – Т. 20, № 2. – С. 17–21.
2. Azhar Khan M., Islam M.U., Ishaque M., Rahman I.Z., Genson A., Hampshire S. Structural and physical properties of Ni–Tb–Fe–O system // Materials characterization. – 2009. – V. 60. – P. 73–78.
3. Mikheykin A.S., Torgashev V.I., Yuzyuk Yu.I., Bush A.A., Talanov V.M., Cervellino A., Dmitriev V.P. The cooperative Jahn–Teller effect and anti-isostructural phase in $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ solid solutions: Synchrotron X-ray diffraction study // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2015. – V. 86. – P. 42–48.
4. Xing Z., Ju Z., Yang Ji., Xu H., Qian Yi. One-step solid state reaction to selectively fabricate cubic and tetragonal CuFe_2O_4 anode material for high power lithium ion batteries // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 102. – P. 51–57.
5. Padam R., Ravi S., Ramakrishnan S., Grover A.K., Pal D. Exchange bias in non-collinear spin-spiral system $\text{Co}(\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.1$) // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – V. 371. – P. 144–148.
6. Kim J.S., Lee K.H., Cheon C.I. Crystal structure and the effect of annealing atmosphere on the dielectric properties of the spinels MgAl_2O_4 , NiFe_2O_4 , and NiAlFeO_4 // Journal of Electroceram. – 2009. – V. 22. – P. 233–237.
7. Состав – дефектность – свойство твердых фаз. Метод кластерных компонентов. – М.: Наука, 1977. – 248 с.
8. Шабельская Н.П. Кинетика образования ферритов-хромитов цинка / Н.П. Шабельская, В.М. Таланов, А.К. Ульянов, И.Н. Захарченко, В.В. Иванов // Современные проблемы науки и образования. – 2009. – № 3. – С. 43–45.
9. Jesus C.B.R., Mendonça E.C., Silva L.S., Folly W.S.D., Meneses C.T., Duque J.G.S. Weak ferromagnetic component on the bulk ZnFe_2O_4 compound // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – V. 350. – P. 47–49.
10. Саркисян Л.Е. Кинетика, термодинамический анализ и механизм синтеза ферритов и оксидных твердых растворов. II. Синтез ферритов и оксидных твердых растворов / Л.Е. Саркисян // Армянский химический журнал. – 1986. – Т. 39, № 6. – С. 353–359.
11. Червинко А.Г. Влияние анионов галогенов на процесс образования феррита цинка из оксидов / А.Г. Червинко // Известия ВУЗ. Серия: Химия и химическая технология. – 1972. – Т. 15, № 12. – С. 1831–1834.
12. Шабельская Н.П. Синтез и свойства бинарных шпинелей в системе $\text{NiO-CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ / Н.П. Шабельская // Физика и химия стекла. – 2017. – Т. 43, № 3. – С. 296–303.
13. Шабельская Н.П. Синтез и фазообразование в системе $\text{NiO-CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ / Н.П. Шабельская, В.В. Иванов, В.М. Таланов, Л.А. Резниченко, М.В. Таланов, А.К. Ульянов // Стекло и керамика. – 2014. – № 1. – С. 20–24.
14. Иванов В.В. Ферриты-хромиты переходных элементов: синтез, структура, свойства / В.В. Иванов, А.К. Ульянов, Н.П. Шабельская. – М., 2013. – 93 с.