Химические науки

ОБРАЗОВАНИЕ ХРОМИТОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

[1]Шабельская Н.П., [2]Захарченко И.Н., [1]Васильева Р.О., [1]Ульянов А.К.

[1]Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск;
[2]Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

Оксидные системы на основе хромовых шпинелей с общей формулой MCr_2O_4 обладают широким спектром важных технологических свойств. В частности, известно применение хромитов цинка и кобальта в качестве пигмента, катализаторов гидрирования, окисления спиртов; интересным техническим приложением для хромита кобальта могут стать открытые у него свойства мультиферроика. Несмотря на то, что теоретические основы синтеза шпинелей были заложены в середине прошлого века, до сих пор нет полной картины процессов, происходящих в смеси оксидов при термообработке. В данной работе рассматриваются факторы, влияющие на процессы формирования структуры шпинели для ряда хромитов состава MCr_2O_4 (M = Co, Ni, Zn, Cd, Mg).

Образцы хромитов общего состава MCr_2O_4 (M = Co, Ni, Zn, Cd, Mg) получали с использованием классического керамического способа. В качестве исходных веществ использовали соответствующие оксиды марки хч. Исходные вещества гомогенизировали в агатовой ступке со спиртом на воздухе, брикетировали в таблетки диаметром 20 мм и подвергали термообработке циклами по 10 часов в течение 12 дней при температуре 900–1100°C в зависимости от особенностей синтезируемого состава [1–4]. Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

Согласно полученным результатам, полнота синтеза хромитов уменьшается в ряду: $CdCr_2O_4 \approx ZnCr_2O_4 > NiCr_2O_4 > CoCr_2O_4 > MgCr_2O_4$. В процессе изучения условий образования хромитов отмечены следующие особенности.

1. Составы, содержащие более крупные двухзарядные катионы цинка и кадмия, формируются быстрее хромитов кобальта, никеля, и магния.

2. Начало химической реакции образования шпинели не коррелирует со значениями температур плавления $t_{пл}$ индивидуальных оксидов.

3. Согласно литературным данным [5], в оксиде CoO около 985°C наблюдается переход между двумя кубическими модификациями, у NiO при температуре 252°C есть переход в ромбоэдрическую фазу. Следовало ожидать интенсивного протекания реакции для $NiCr_2O_4$ в районе 250°C и $CoCr_2O_4$ при 980°C. При этом, по-видимому, для хромита никеля процесс должен протекать более интенсивно, т.к. температура фазового перехода достигается раньше (это действительно подтверждается экспериментально). Однако более полное формирование структуры шпинели наблюдали для составов, в которые входят оксиды ZnO и CdO, не испытывающие фазовых переходов.

4. На скорость процесса формирования шпинелей должны оказывать влияние структурные характеристики исходных оксидов, в частности, энергия кристаллической решетки *U*. Расчет *U* проводили по уравнению А.Ф. Капустинского. При этом использовали допущение об ионном характере связей в оксидах. Получено, что с повышением степени окисления металла в оксиде увеличивается прочность кристаллической решетки и, соответственно, уменьшается вероятность «отрыва» катиона из узла решетки и его диффузия. Согласно проведенному расчету, вероятность участия катионов в процессах диффузии уменьшается в ряду Cd^{2+}– Zn^{2+}– Co^{2+}– Ni^{2+}– Mg^{2+}– Fe^{3+}– Cr^{3+}. В этом случае наблюдается хорошее согласие с экспериментом. Исключением является положение Co и Ni (синтез $NiCr_2O_4$ прошел более полно), но данное несоответствие может быть объяснено наличием фазового перехода для NiO в области более низких температур по сравнению с CoO.

Таким образом, изучен процесс образования хромитов ряда переходных элементов. Выявлено отсутствие четкой корреляции между скоростью шпинелеобразования хромитов и радиусом иона и температурой плавления оксида двухвалентного металла. Проведен расчет энергии кристаллической решетки *U* оксидов. Установлено, что с уменьшением значения *U* увеличивается полнота шпинелеобразования.

Список литературы

1. Шабельская Н.П., Таланов В.М., Ульянов А.К. Кинетика и механизм образования ферритов-хромитов кобальта(II) // Известия ВУЗ. Сер. химия и химич. технология. – 2007. – Т. 50. – Вып. 2. – С. 22–24.

2. Иванов В.В., Кирсанова А.И., Таланов В.М., Шабельская Н.П. Кооперативный эффект Яна-Теллера в твердых растворах NiFe2-xCrxO4 // Изв. Вузов. Сев.-Кавк. регион. Естественные науки. – 1995. – № 2. – С. 34–38.

3. Таланов В.М., Шабельская Н.П. Кинетика твердофазных реакций образования феррита-хромита цинка // Успехи современного естествознания. – 2005. – № 8. – С. 30–31.

4. Шабельская Н.П., Ульянов А.К., Таланов В.М. Кинетика образования ферритов-хромитов цинка // Изв. Вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки, 2005. – № 1. – С. 59–62.

5. Справочник химика. Т. 2. Л.: Химия, 1971. – 1168 с.