

## ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ ШПИНЕЛИ ФЕРРИТА ЦИНКА

Шабельская Н.П.\*, Таланов В.М.\*, Ульянов А.К.\*,

Захарченко И.Н.\*\*, Иванов В.В.\*

*\*Южно-Российский государственный технический университет**(Новочеркасский политехнический институт)**\*\*Южный Федеральный университет*

Подробная информация об авторах размещена на сайте

«Ученые России» - <http://www.famous-scientists.ru>

**В проведенном исследовании выявлена возможность создания дефектных шпинельных структур на основе феррита цинка. При использовании минерального растворителя дефекты структуры концентрируются в основном в поверхностном слое зерен. В случае использования органического растворителя возможно образование дефицитной по катионам  $Fe^{3+}$  структуры. В обоих случаях наблюдалось изменение кристаллографических параметров шпинелей.**

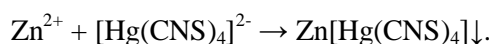
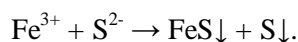
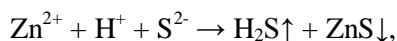
Для создания новых материалов с заданным комплексом технологических параметров необходимо изучение процессов образования дефектных кристаллических структур. В настоящее время считается установленным фактом явление повышения каталитической и адсорбционной активности твердых веществ с дефектной поверхностью по сравнению со структурой совершенного кристалла. Используя различные растворители, можно повышать дефектность внешней поверхности зерна или даже создавать лакунарные структуры, избирательно извлекая катионы определенного сорта из кристаллической решетки. В работе приведены результаты изучения процессов получения дефектной шпинели на основе феррита цинка.

#### 1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Для приготовления образцов твердых растворов были составлены сырьевые смеси из оксидов железа(III) и цинка марки хч, отвечающие стехиометрическому

соотношению компонентов  $ZnO$  и  $Fe_2O_3$  в шпинели. Синтез шпинелей осуществляли по керамической технологии с введением минерализатора (хлорида калия марки хч) на стадии гомогенизации. Полноту синтеза контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА),  $CoK\alpha$  на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Для идентификации фаз использовали картотеку ASTM.

С целью создания дефектных структур исходный материал был размельчен до размера зерен не более 0,385 мм и выдержан в течение нескольких часов в растворах органического и минерального растворителей. По окончании процесса травления фильтрат слили с осадка и провели анализ на наличие ионов цинка и железа. Наличие катионов железа(III) определяли по качественной реакции с ионом  $CNS^-$ . Наличие катионов цинка определяли по качественной реакции с тетрароданомеркурат(II)-ионом. Для удаления мешающих определению ионов  $Fe^{3+}$  в фильтрат добавляли избыток 0,5 моль/л раствора сульфида натрия. При этом протекали реакции:



## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Синтез шпинелей

Синтез шпинелей был осуществлен по керамической технологии из оксидов ZnO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С целью уменьшения продолжительности синтеза в навеску оксидов вводили в качестве минерализатора хлорид калия марки хч [1]. Навеска исходных оксидов и минерализатора была тщательно перемешана в течение часа на воздухе и отформована в виде таблетки диаметром 20 мм под давлением 150 кг/см<sup>2</sup>. Синтезировали шпинели при температуре 900 °С. Согласно данным РФА полученные образцы имели структуру кубической шпинели с параметром решетки  $a = 0,84415$  нм. По окончании термообработки полученные шпинели измельчали до размера зерна не более 0,385 мкм и отмывали от минерализатора до отрицательной реакции фильтрата на хлорид-ионы. Для синтезированных шпинелей по методике, приведенной в работе [2], был рассчитан параметр обращенности  $\lambda = 0,35$ .

### 2.2. Создание дефектной структуры шпинели

**Органический растворитель.** В качестве органического растворителя был использован этиловый спирт. Выбор растворителя обусловлен его доступностью и достаточно высокой экологической безопасностью. Фильтрат не имел окраски. Часть фильтрата разбавили дистиллированной водой в соотношении 1:1, под действием анионов CNS<sup>-</sup> раствор приобрел розовую окраску, что позволило сделать вывод о присутствии в фильтрате катионов железа(III). Катионы цинка в фильтрате обнаружить не удалось. Потеря образца в массе составила 2,19% (масс.). Следует предположить, что данный растворитель избирательно извлекает катионы железа(III) из решетки кубической шпинели. Параметр элементарной ячейки в этом случае был  $a = 0,8440$  нм.

**Минеральный растворитель.** В качестве минерального растворителя был выбран раствор хлороводородной (соляной) кислоты. Фильтрат имел желтоватую окраску. Анализ показал наличие катионов цинка и железа(III). Потеря образца в массе составила 12,98% (масс.). Следует

предположить, что образовалась дефектная по катионам железа(III) и цинка шпинель. Параметр элементарной ячейки  $a = 0,8442$  нм.

При использовании органического растворителя в раствор переходят избирательно только катионы железа, что приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно проведенному расчету, в феррите цинка параметр обращенности составляет  $\lambda = 0,35$ . Это соответствует химической формуле соединения (Fe<sub>0,35</sub>Zn<sub>0,65</sub>)[Fe<sub>1,65</sub>Zn<sub>0,35</sub>]<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, в круглых скобках указаны катионы в тетраэдрических, а в квадратных – октаэдрических позициях структуры шпинели. Такое распределение катионов по кристаллографическим позициям может быть реализовано вследствие отсутствия «склонности» катионов железа(III) и цинка к размещению в определенном типе пустот в шпинельной структуре.

Размер тетраэдрических пустот в шпинельной структуре больше размера октаэдрических пустот. Вследствие этого, более вероятно избирательное извлечение катионов из А-позиций (в них энергия связи будет меньше). Радиус катионов железа(III) меньше размера Zn<sup>2+</sup>, поэтому именно катионы Fe<sup>3+</sup> наиболее вероятно будут извлечены из структуры. Образовавшаяся вакансия нарушает условие электронейтральности формульной единицы соединения, и происходит перераспределение катионов по кристаллографическим позициям. Очевидно, указанное перераспределение будет носить все более слабо выраженный характер по мере удаления от места возмущения и, вероятно, не затронет глубинные слои материала. Ввиду дефицита катионов железа(III), перешедших в растворитель, на образовавшиеся вакансии кристаллической решетки будут перемещаться в первую очередь катионы цинка. Происходит процесс «залечивания» дефектов, влекущий за собой образование «более нормальной» шпинели (параметр обращенности становится меньше и составляет примерно 0,34).

При использовании минерального растворителя в раствор переходят катионы и железа(III), и цинка. Этот экспериментальный факт позволяет предположить, что разрушение структуры происходит по всей поверхности зерна, имеющей контакт с растворителем. При выдерживании в растворителе образца в течение продолжительного времени (неделя) твердая фаза полностью растворяется. Увеличение значений параметра элементарной ячейки (и параметра обращенности) может быть связано с кристаллографическими затруднениями перехода катионов определенного сорта из В- в А-позиции. Если предположить, что в первую очередь атаке растворителя подвергаются катионы в А-узлах (они извлекаются в первую очередь), то для соблюдения условия электронейтральности формульной единицы часть катионов из В-позиций перейдут в А-узлы. Поскольку катионы железа(III) имеют меньший размер, для них такой переход будет менее затруднен. Таким образом, часть катионов из В-позиций переходит в А-узлы, катионы цинка, имеющие больший размер, практически не изменяют своего места размещения, образуемая структура становится «более обращенной», что выражается в увеличении значения параметра элементарной ячейки.

## ВЫВОДЫ

Согласно проведенному исследованию, выявлена возможность создания дефектных шпинельных структур на основе феррита цинка. При использовании минерального растворителя дефекты структуры концентрируются в основном в поверхностном слое зерен. В случае использования органического растворителя возможно образование дефицитной по катионам  $Fe^{3+}$  структуры. В обоих случаях наблюдалось изменение кристаллографических параметров шпинелей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. 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.
2. Состав-дефектность-свойство твердых фаз. Метод кластерных компонентов /А.Н. Мень, М.П. Богданович, Ю.П. Воробьев и др. // М.: Наука, 1977. – 248 с.
3. Справочник химика, т. 3. Л.: Химия, 1964. – 1008 с.

## FORMATION DEFECTIVE SPINEL OF FERRITE OF ZINC

Shabelskaya N.P.\*, Talanov V.M.\*, Ulyanov A.K.\*, Zakharchenko I.N.\*\*\*, Ivanov V.V.\*

\**South-Russia state technical institute (Novocherkassk polytechnic institute)*

\*\**Southern federal university*

In the executed research the opportunity of creation defective spinels structures is revealed on the basis of ferrite of zinc. At use of mineral solvent defects of structure concentrate basically in a superficial layer of grains. In case of use of organic solvent probably formation scarce on cation  $Fe^{3+}$  structures. In both cases change crystallographic parameters spinel was observed.

