

УДК 661.8

**О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕРРИТОВ-ХРОМИТОВ НИКЕЛЯ (II)  
В ХОДЕ ТОПОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА****<sup>1</sup>Шабельская Н.П., <sup>2</sup>Захарченко И.Н., <sup>1</sup>Ульянов А.К.**<sup>1</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,  
Новочеркасск, e-mail: nina\_shabelskaya@mail.ru<sup>2</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

В работе выявлено, что продолжительность процессов формирования структуры твердых растворов  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  зависит от содержания катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в составе шпинели. С уменьшением содержания катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в составе твердого раствора продолжительность синтеза увеличивается. Высказано предположение, что на процесс образования шпинели в результате топохимической реакции оказывают кристаллохимические особенности исходных оксидов.

**Ключевые слова:** шпинели, топохимические реакции, механизм твердофазного синтеза, хромиты.

**ON THE EDUCATION MECHANISM OF NIKEL (II) FERIT-CHROMIT  
DURING TOPOCHEMICAL PROCESS****<sup>1</sup>Shabelskaya N.P., <sup>2</sup>Zacharchenko I.N., <sup>1</sup>Ulyanov A.K.**<sup>1</sup>South Russian State Polytechnical University (NPI) name M.I. Platov, Novocherkassk,  
e-mail: nina\_shabelskaya@mail.ru<sup>2</sup>Southern Federal University, Rostov-on-Don

In work it is revealed that duration of formation processes of solid solutions structure  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  from the maintenance of cations of  $\text{Fe}^{3+}$  as a part of spinel depends. With reduction of the maintenance of cations of  $\text{Fe}^{3+}$  as a part of solid solution duration of synthesis increases. It is suggested that on process of spinel formation as a result of topochemical reaction render crystallochemical features of initial oxides.

**Keywords:** spinel, topochemical process, mechanism of solid-phase synthesis, chromite.

**Введение**

Твердые растворы на основе ферритов и хромитов никеля (II) находят широкое применение в технике в качестве магнитных и полупроводниковых материалов. Изучению вопроса формирования структуры шпинели посвящено много исследований. Однако до настоящего времени до конца не выявлены факторы, влияющие на скорость и полноту формирования структуры шпинели. Целью настоящего исследования являлось изучение механизма образования твердых растворов в системе  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x = 1,4; 1,6; 2,0$ ) в ходе топохимической реакции.

**Материалы и методы исследования**

Для приготовления образцов твердых растворов  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  были составлены сырьевые смеси из оксидов железа (III), хрома (III) и никеля (II) марки хч, отвечающие стехиометрическому соотношению компонентов  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в твердых растворах шпинелей. Исходные оксиды имели размер зерна не более 0,1 мкм (проходили через сито 10000 отб/см<sup>2</sup>). Подробно методика синтеза материалов изложена в [3, 5-7]. Полноту синтеза контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Для идентификации фаз использовали картотеку ASTM, параметры элементарных ячеек определяли по линии (440) (кубическая фаза), (440) и (404) (тетрагональная фаза). Рентгенограммы образцов приведены на рис. 1.

**Результаты исследования  
и их обсуждение**

В ходе проводимого исследования установлено, что синтез образцов состава  $\text{NiFe}_{0,6}\text{Cr}_{1,4}\text{O}_4$  завершен полностью, для  $\text{NiFe}_{0,4}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_4$  процесс прошел на 96%, хромита никеля (II)  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  в образце – 90%.

На процесс формирования структуры шпинели оказывают влияние многие факторы, их можно условно разбить на две группы. К первой относятся факторы, определяющиеся составом и структурой образующегося кристалла (энергия кристаллической решетки, плотность, температура плавления и т.д.). Ко второй группе – факторы, связанные с наличием примесей и дефектов кристаллической решетки (диффузия, механическая прочность, пластическая деформация и т.д.).

Как известно [2], энергия кристаллической решетки представляет собой ту работу, которую нужно совершить, чтобы разорвать связи, действующие между структурными единицами. Эта величина характеризует прочность связей в кристалле и его устойчивость.

Расчет энергии кристаллической решетки ( $W$ ) был проведен по уравнению Капустинского по методике, изложенной в [1]:

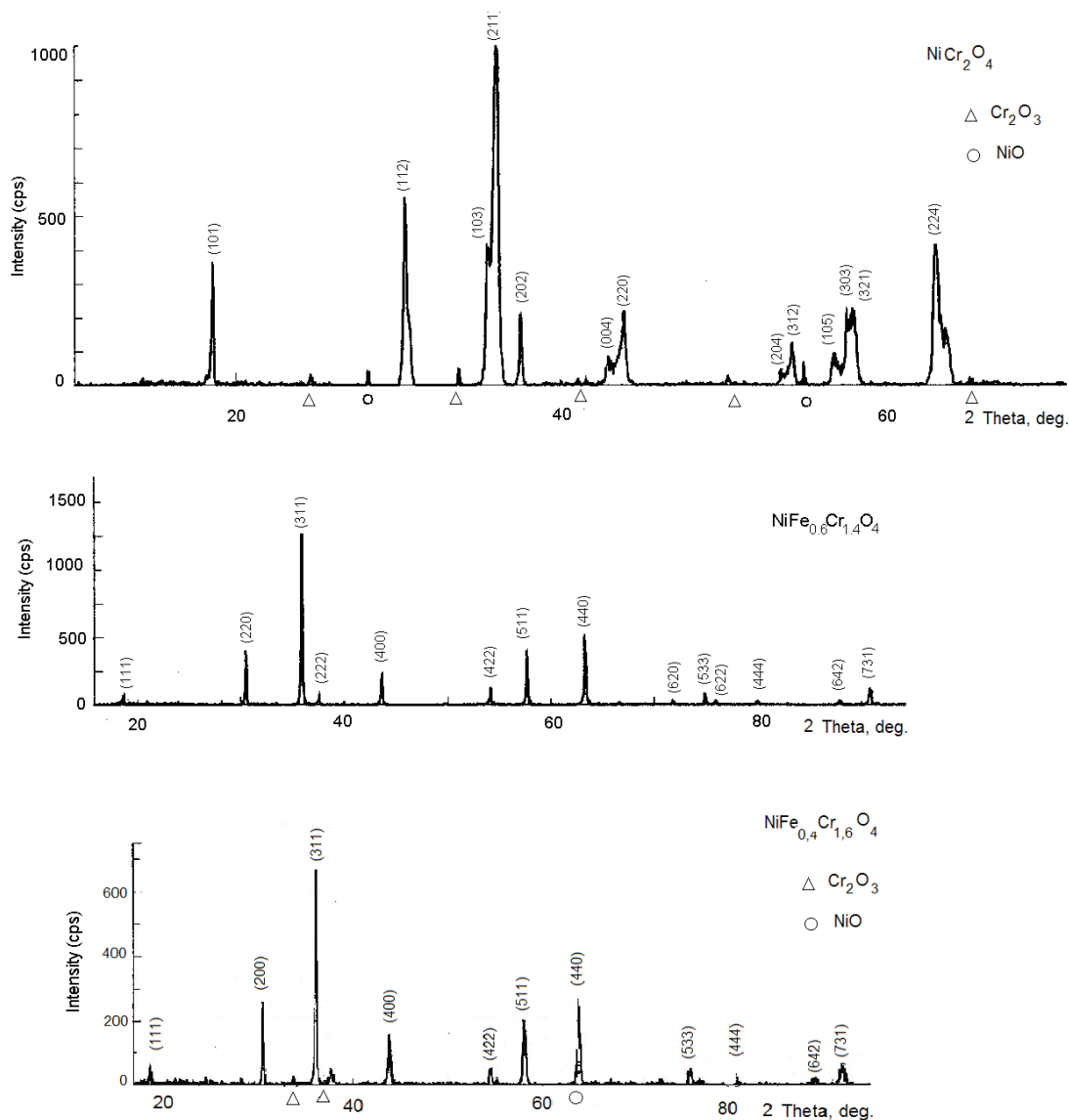


Рис. 1. Рентгенограмма образцов в системе  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . Индексированы линии, принадлежащие шпинели

Рассчитанные значения энергии кристаллических решеток  $U$  исходных оксидов и образующихся шпинелей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Величина энергии кристаллической решетки

| Формульная единица вещества                  | $U$ , кДж/моль |
|----------------------------------------------|----------------|
| NiO                                          | 3831           |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                      | 14761          |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$                      | 14937          |
| $\text{NiFe}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$ | 18590          |
| $\text{NiFe}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$ | 18602          |
| $\text{NiCr}_2\text{O}_4$                    | 18632          |

Примечание. Для шпинелей  $r_k$  рассчитывали по формуле:

$$r_k = \sqrt{\frac{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2}{3}},$$

где  $r_1, r_2, r_3$  – радиусы катионов, входящих в формульную единицу вещества, Å.

Согласно полученным данным, наименьшей энергией решетки обладает исходный оксид никеля (II). В этой связи можно предположить, что диффузионные процессы будут осуществляться за счет катиона  $\text{Ni}^{2+}$ . Однако в [7] для хромита никеля (II)

было отмечено, что процесс формирования структуры протекает за счет диффузии  $\text{Cr}^{3+}$ .

Для объяснения экспериментально наблюдаемых зависимостей следует допустить влияние структурного фактора на скорость диффузионных процессов. Оксид никеля (II) кристаллизуется в кубической решетке типа NaCl (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) [4,8]. Она характеризуется гранецентрированной ячейкой Бравэ, каждый ион  $\text{Ni}^{2+}$  окружен шестью ионами  $\text{O}^{2-}$ . В такой структуре имеются взаимопроникающие две плотнейшие упаковки: одна – из атомов никеля, другая – из атомов кислорода. Катионы никеля занимают все октаэдрические пустоты. Для стехиометрического NiO число ионов никеля равно числу ионов кислорода, следовательно, в структуре заполнены все октаэдрические пустоты, а тетраэдрические остаются свободными. Вероятно, диффузия катионов никеля из узлов более совершенной кубической решетки затруднена, и формирование шпинельной структуры протекает за счет катионов трехвалентных металлов. Оксиды  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  имеют ромбоэдрическую решетку типа корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , пространственная группа  $R\bar{3}c$ ). Ее можно описать как искаженную ромбоэдрически структуру NaCl, в которой атом натрия или хлора заменен на группу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В такой структуре ионы кислорода образуют ориентировочно гексагональную плотнейшую упаковку, а катионы металла заполняют 2/3 октаэдрических пустот, лежащих в направлении  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  [8]. По-видимому, диффузия катионов металла по оставшимся свободным узлам кристаллической решетки протекает легче. Кроме того, можно предположить, что в случае составов, обогащенных  $\text{Fe}^{3+}$ , формирование структуры шпинели будет происходить преимущественно за счет диффузии трехвалентного катиона железа (III), поскольку энергия кристаллической решетки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ниже, чем у  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (см. табл. 1). В связи с этим, следо-

вало ожидать увеличения продолжительности синтеза шпинелей  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  с увеличением  $x$  (то есть, при уменьшении содержания  $\text{Fe}^{3+}$  в составе шпинели). Такая зависимость в скорости формирования структуры шпинели экспериментально наблюдалась для изученных составов рассматриваемой системы.

### Выводы

В ходе изучения процессов формирования структуры твердых растворов  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  выявлено, что продолжительность синтеза зависит от содержания катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в составе твердого раствора. С уменьшением содержания катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в составе твердого раствора продолжительность синтеза увеличивается. Высказано предположение, что на процесс образования шпинели в результате топохимической реакции оказывают кристаллохимические особенности исходных оксидов.

### Список литературы

1. Захарченко И.Н., Кирюшина Р.О., Резниченко Л.А., Таланов М.В., Ульянов А.К., Шабельская Н.П. Исследование процессов образования хромитов  $\text{MCr}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}$ ) // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 8. – С. 59-62.
2. Новая керамика / под ред. П.П. Будникова. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1969. – 312 с.
3. Таланов В.М., Шабельская Н.П. Способ получения железо-хром-никелевых шпинелей. Пат. РФ. С1 2257953 RU В 01 J 23/86, 37/04 // Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (НПИ) – № 2257953; Заявл. 29.01.2004; Опубл. 10.08.2005, Бюл. № 22.
4. Справочник химика. Т. 2. – Л.: Химия, 1964. – 1008 с.
5. Шабельская Н.П., Таланов В.М., Ульянов А.К. Изучение механизма формирования тетрагональных фаз в процессе получения шпинелей  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  // Изв. ВУЗов. Сев.-Кавк. регион. Технические науки. – 2006. – № 3. – С. 56-59.
6. Шабельская Н.П., Таланов В.М., Ульянов А.К. Особенности синтеза твердых растворов  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  // Современные наукоемкие технологии. – 2006. – № 2. – С. 83-84.
7. Шабельская Н.П., Таланов В.М., Ульянов А.К. Особенности формирования тетрагональных фаз в процессе синтеза ферритов-хромитов никеля (II) // Известия ВУЗ. Сер. химия и химич. технология. – 2007. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 24-26.
8. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1984. – 376 с.