

УДК 661.8:54.05

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ШПИНЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ ФЕРРИТ-ХРОМИТ ЦИНКА

¹Шабельская Н.П., ¹Зеленская Е.А., ¹Семченко В.В., ¹Деева А.С., ²Нестеров А.А.¹ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова», Новочеркасск, e-mail: shabelskaya.nina@yandex.ru;²ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону

В представленном исследовании обсужден процесс формирования структуры шпинели в системе состава $ZnMe_2O_4$ (где $Me = Fe^{3+}, Cr^{3+}$), обсужден механизм, который включает стадию образования гидроксидов железа (III), хрома (III), цинка, перехода их в комплексы с участием хелатирующих агентов с последующим разложением в процессе термообработки с образованием материалов с пористой структурой. Изучение структуры формирующихся материалов проведено с применением рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, метода низкотемпературной адсорбции азота. Рассчитан средний размер кристаллитов образующихся частиц с привлечением метода Дебая – Шеррера. Предложены формулы образующихся комплексных прекурсоров. Показано, что в составах, содержащих хром, при термообработке образуется дополнительно сульфат цинка, для удаления которого необходима дополнительная термообработка образцов, что приводит к снижению площади поверхности синтезированных материалов. Снижение величины площади поверхности образцов сопровождается уменьшением каталитической активности. Установлена повышенная каталитическая активность полученных шпинелей в процессе деструкции метилового оранжевого под действием пероксида водорода. Этот результат может быть полезен для выбора способа получения материалов для очистки сточных вод промышленных предприятий, которые применяют в производственных циклах органические красители.

Ключевые слова: хромит цинка, феррит цинка, шпинели, окислительная деструкция органических красителей

THE FORMATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SPINELS IN THE SYSTEM OF FERRITE-CHROMITE ZINC

¹Shabelskaya N.P., ¹Zelenskaya E.A., ¹Semchenko V.V., ¹Deeva A.S., ²Nesterov A.A.¹Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Nowotsherkassk,
e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru;²Southern Federal University, Rostov-on-Don

Based on the study of the process of spinel structure formation in the $ZnMe_2O_4$ ($Me = Fe^{3+}, Cr^{3+}$) composition system, the mechanism, which includes the stage of formation of iron (III), chromium (III), zinc hydroxides, their transition to complexes with the participation of chelating agents, followed by decomposition in the heat treatment process with the formation of materials with a porous structure, is discussed. The structure was studied using X-ray phase analysis, scanning electron microscopy low-temperature nitrogen adsorption and the Debye-Scherrer method. The formulas of the resulting complex precursors are proposed. It is shown that in the compositions containing chromium, zinc sulfate is formed additionally during heat treatment, for the removal of which additional heat treatment of samples is necessary, which leads to a decrease in the surface area of the synthesized materials. The decrease in the surface area of the samples is accompanied by a decrease in catalytic activity. The high catalytic activity of the synthesized materials in the process of oxidative destruction of methyl orange in the presence of hydrogen peroxide is established, which can be useful for the development of materials for wastewater treatment of industrial enterprises using organic dyes in production cycles.

Keywords: chromite of zinc, ferrite of zinc, spinel, oxidative degradation of organic dyes

Поликристаллические керамические материалы на основе переходных элементов состава $ZnMe_2O_4$ ($Me = Fe^{3+}, Cr^{3+}$) широко используются в ряде важных технологических процессов. Например, $ZnCr_2O_4$ проявляет повышенную каталитическую активность в реакциях дегидроциклизации $CH_3(NH_2)-CH_2(NH_2)$ в синтезе с глицерином [1], метилирования толуола ($C_6H_5-CH_3$) с использованием синтез-газа [2], кетонизации карбоновых кислот [3]. $ZnFe_2O_4$ может быть использован как анод литий-ионных аккумуляторов [4], сенсор [5], адсорбент катионов тяжелых металлов [6]. Одним из перспективных направлений применения ферритов и хромитов цинка является использование

их в качестве фотокатализатора [7, 8]. Научный интерес к синтезу и изучению свойств оксидных соединений в системе $ZnMe_2O_4$ ($Me = Fe^{3+}, Cr^{3+}$) стабильно высок.

Синтез оксидных соединений со структурой шпинели может быть осуществлен как с применением классической керамической технологии [9, 10], так и с применением различных активированных методов, среди которых можно выделить гидротермальные, механохимические процессы и т.п. Формирование структуры шпинели в ходе классической керамической технологии позволяет получать материалы с заданным, точно контролируемым составом. Однако такие образцы имеют высокую степень окристалли-

зованности, что является неблагоприятным фактором в каталитических процессах. Кроме того, синтез твердых материалов из оксидов – длительный и энергоемкий процесс. Получение материалов с применением гидротермальных методов либо механическая активация поверхности исходных оксидов требуют применения специализированной аппаратуры, что не во всех случаях оказывается экономически целесообразным. Для синтеза наноразмерных ферритов и хромитов со структурой шпинели наиболее широко применяют метод М. Печини с использованием в качестве структурообразующего вещества органического темплата, например, глицин [11], лимонную кислоту [12], полиакриламид [13]. Как правило, в классическом варианте реализации подобной технологии, используют нитраты металлов, соответствующих рецептуре, этиленгликоль в качестве структурообразующего прекурсора. Получение наноструктурированных материалов позволяет управлять процессом синтеза образцов с развитой поверхностью. Данное обстоятельство приобретает исключительную важность в реакциях, для которых оценкой эффективности выступает число активных центров на единицу массы образца, в первую очередь – адсорбционными, каталитическими. В этой связи основной целью настоящего исследования было изучение возможности получения образцов со структурой шпинели в системе $ZnMe_2O_4$ ($Me = Fe^{3+}, Cr^{3+}$) с применением двух органических прекурсоров, характеристика особенностей структуры и каталитической активности материалов в реакции окислительной деструкции пероксидом водорода органического красителя.

Материалы и методы исследования

Для приготовления образцов ферритов и хромитов цинка были использованы растворы солей переходных металлов с концентрацией 1,0 моль/л, приготовленные из реактивов квалификации «хч»: нитрата железа (III) 9-водного $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, сульфата хрома (III) 18-водного $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, нитрата цинка (II) 6-водного $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Растворы отмеряли в стехиометрическом соотношении, затем помещали в реакционный сосуд из нержавеющей стали, добавляли при интенсивном перемешивании концентрированный водный раствор NH_3 , при этом значения pH поддерживали в интервале 7,5–8. Образующийся осадок гидроксидов переходных металлов растворяли в растворе лимонной кислоты с концентрацией 6,0–7,0 моль/л, выпаривали. Образовавшийся сухой остаток подвергали термообработке до полного разложения органической составляющей. С применением таких технологических приемов были получены образцы феррита цинка $ZnFe_2O_4$ (образец 1), хромита цинка $ZnCr_2O_4$ (образец 2), смешанного феррита-хромита цинка состава $ZnFe_{0,6}Cr_{1,4}O_4$ (образец 3).

С целью изучения влияния органического прекурсора на процесс фазообразования в оксидной системе $ZnO-Fe_2O_3$, был получен образец феррита

цинка по методике, описанной выше, с заменой лимонной кислоты на полиакриламид (образец 4).

Фазовый состав полученных материалов изучали на дифрактометре ARL X'TRA, использовали $Cu-K\alpha$ излучение. Идентификацию фазы шпинели проводили по линиям 220, 311, 400, 422, 440. Для определения площади поверхности порошков использовали метод BET, применяли аппарат ChemiSorb 2750 в Центре коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова.

Определение среднего размера кристаллов формирующихся шпинелей D , нм, проводили по уравнению Дебая – Шеррера по линии 311:

$$D = \frac{0,94 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \Theta},$$

где $\lambda = 1,5406$ нм – длина волны, B – полная ширина пика на уровне половины интенсивности, θ – угол дифракции.

Каталитическую активность полученных образцов изучали на модельном растворе органического красителя метилового оранжевого по методике, подробное описание которой приведено в работе [14]. Определение концентрации метилового оранжевого в растворе проводили фотоколориметрическим методом. Степень каталитической деструкции (P) вычисляли по формуле

$$P = \frac{C_0 - C}{C_0} 100,$$

где C_0 – начальная концентрация раствора, мг/л; C – текущее значение концентрации раствора, мг/л.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате проведенного исследования был получен ряд образцов в виде пористых рыхлых материалов темно-зеленого (для хром-содержащих систем) и черного (феррит цинка) цвета. Рентгенограммы синтезированных образцов приведены на рис. 1 (на рисунке индексированы линии, принадлежащие шпинели). Согласно полученным данным, образцы 2 и 3 (рис. 2, 3, а) содержат (дополнительно к фазе шпинели) примесную фазу сульфата цинка $ZnSO_4 \cdot H_2O$. Для исключения примесной фазы образцы дополнительно термообработали в течение 30 мин при температуре 800 °С. По окончании данной операции все полученные материалы представляли собой однофазные образцы со структурой кубической шпинели (рис. 1): образец 1 – феррит цинка (Franklinite, PDF Number 010-70-6490), образец 2 – хромит цинка (Zincochromite, PDF Number 010-75-4052), образец 3 – смешанный феррит-хромит цинка (Franklinite, chromian, PDF Number 010-79-5287), образец 4 – феррит цинка (Franklinite, PDF Number 010-74-2397). Параметры элементарной ячейки, рассчитанные значения среднего размера кристаллитов приведены в табл. 1.

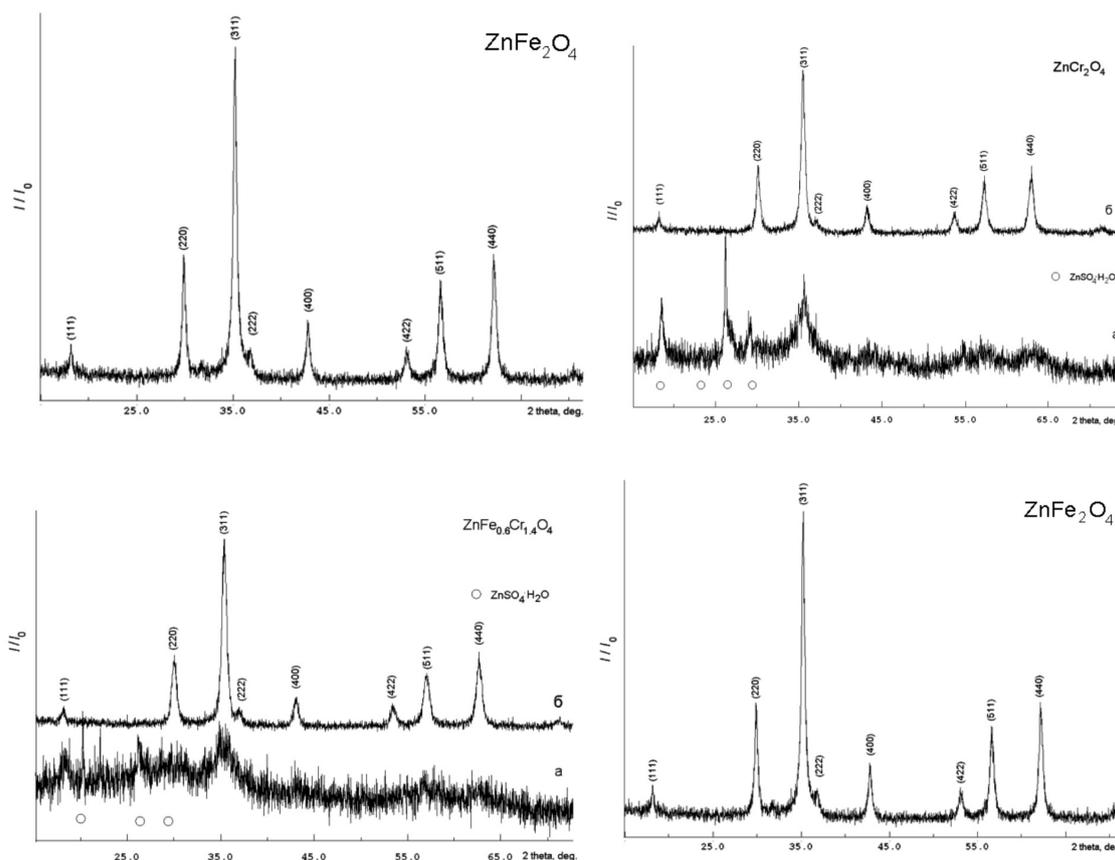


Рис. 1. Рентгенограммы образцов; феррита цинка (образец 1), хромита цинка (образец 2), феррита-хромита цинка (образец 3), феррита цинка (образец 4)

Таблица 1

Параметры решетки, средний размер кристаллов D и значения площади поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ шпинелей

№ п/п	Состав	Органический прекурсор	Параметр решетки a , нм	D , нм	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г
1	ZnFe ₂ O ₄	Лимонная кислота	0,8444	3,2	453,1
2	ZnFe _{0.6} Cr _{1.4} O ₄	Лимонная кислота	0,8333	2,1	74,8
3	ZnCr ₂ O ₄	Лимонная кислота	0,8346	2,5	53,6
4	ZnFe ₂ O ₄	Полиакриламид	0,8443	1,9	207,3

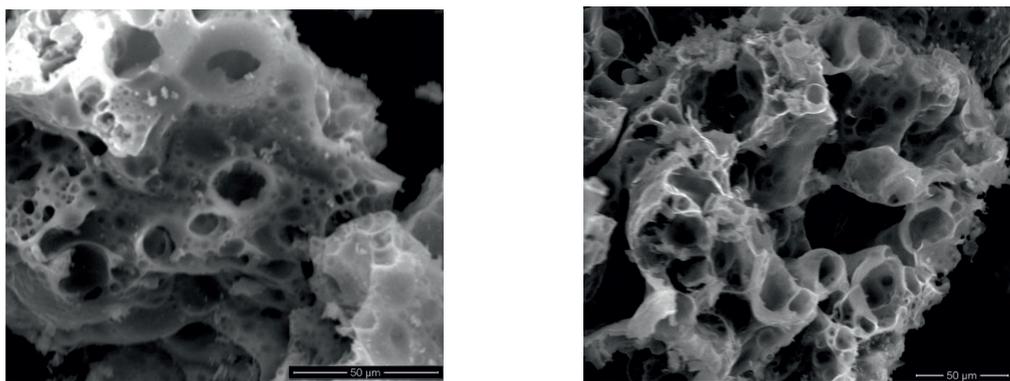
Согласно полученным данным, по мере изоморфного замещения катионов железа катионами хрома в составе твердого раствора ZnFe_{2-x}Cr_xO₄, в системе происходит уменьшение значения параметра кристаллической решетки. Замена органического прекурсора практически не влияет на величину параметра кристаллической решетки.

Образующийся материал для всех образцов имеет вид рыхлого пористого порошка с развитой поверхностью. Для сравнительной характеристики на рис. 2 приведены микрофотографии образцов феррита цинка, синте-

зированного с применением различных органических прекурсоров (образцы 1 и 4).

Процесс фазообразования в сложной оксидной системе ZnFe_{2-x}Cr_xO₄ может протекать по следующему механизму. При растворении исходных солей происходит их диссоциация по уравнениям





а)

б)

Рис. 2. Микрофотографии образцов феррита цинка: а) образец 1, б) образец 4

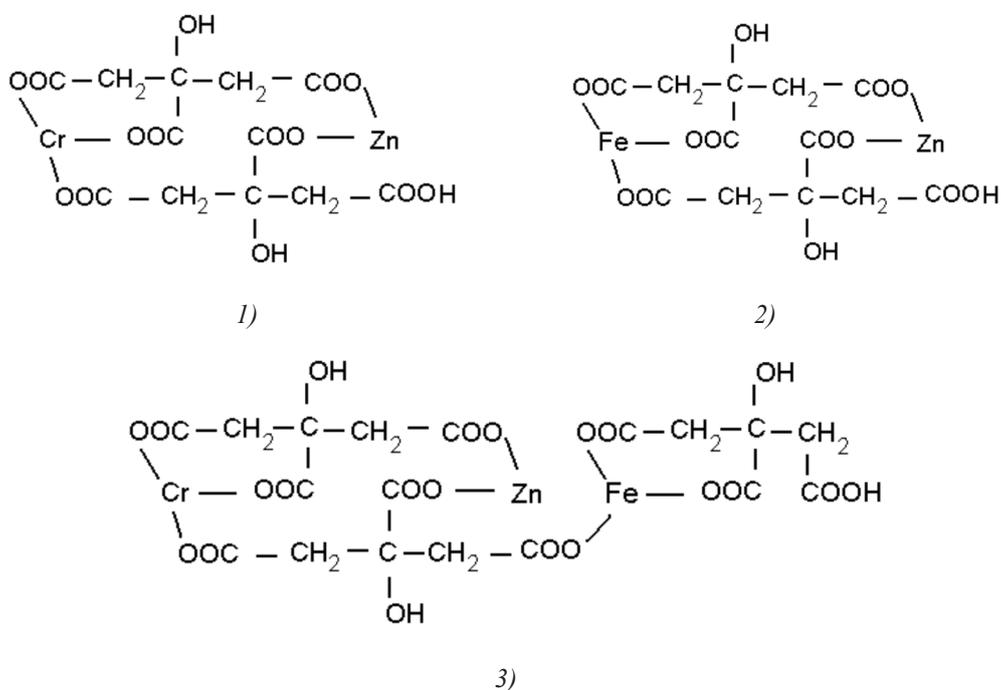
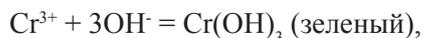
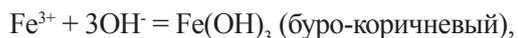


Рис. 3. Схемы промежуточных соединений с участием лимонной кислоты:

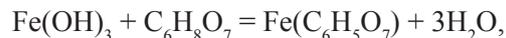
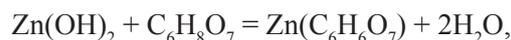
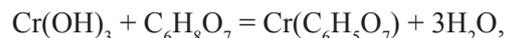
1) ZnCr_2O_4 , 2) ZnFe_2O_4 , 3) $\text{ZnFe}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$

Ведение в систему раствора аммиака, являющегося источником гидроксид-ионов, образуются осадки, имеющие различную окраску:



при введении лимонной кислоты полученные осадки растворяются с образованием вязкого раствора оливкового цвета, содер-

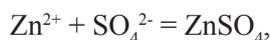
жащего, по-видимому, цитраты переходных элементов



которые находятся в растворе в виде хелатных комплексов с участием катионов хрома, железа и цинка (ZnCr_2O_4 (рис. 3, схема 1), ZnFe_2O_4 (рис. 3, схема 2), $\text{ZnFe}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$ (рис. 3, схема 3)).

Нагревание реакционной системы приводит к разложению этих комплексов с формированием структуры шпинели состава $ZnFe_{2-x}Cr_xO_4$.

Если в системе присутствует сульфат хрома (III), возможно протекание дополнительной реакции формирования сульфата цинка



который при проведении дополнительной термообработки разлагается с формированием однофазной кубической шпинели.

Формирование структурообразующего комплекса шпинели в присутствии полиакриламида может быть представлено схемой (рис. 4).

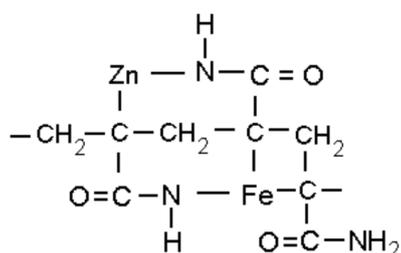


Рис. 4. Схема промежуточного соединения получения $ZnFe_2O_4$ с полиакриламидом

Каталитическую активность полученных шпинелей изучали на примере реакции окислительной деструкции пероксидом водорода H_2O_2 органического красителя (метилового оранжевого). Согласно полученным данным установлено, что все изученные материалы являются каталитически активными в процессе Фентона. На рис. 5 приведена временная зависимость количества метилового оранжевого, который подвергся деструкции.

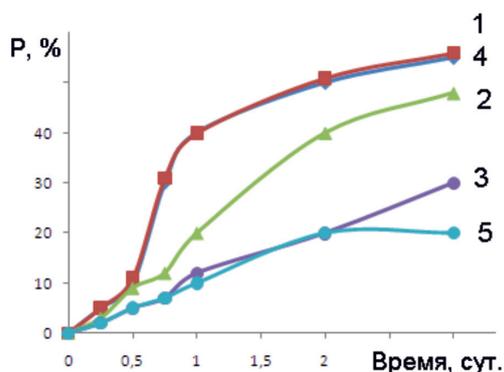


Рис. 5. Временная зависимость степени разложения метилового оранжевого, обозначения: 1 – образец 1, 2 – образец 2, 3 – образец 3, 4 – образец 4, 5 – система без катализатора

Согласно полученным данным, степень деструкции органического красителя в исследуемом каталитическом процессе увеличивается с увеличением степени дисперсности шпинелей. Наиболее высокую активность проявляют образцы феррита цинка, однако для образцов 1 и 4, полученных с введением разных органических прекурсоров (лимонной кислоты и полиакриламида), этот показатель практически одинаков. Такой результат может быть связан с наличием наиболее развитой поверхности у образцов феррита цинка. Полученные в ходе проведенного исследования результаты могут быть полезны при выборе перспективных материалов и технологий их синтеза. Оксидные системы на основе ферритов цинка могут быть использованы в системах водоподготовки промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители.

Выводы

В исследовании предложен механизм формирования пористой структуры шпинели в системе $ZnFe_{2-x}Cr_xO_4$. Показано, что в составах, содержащих хром, возможно образование сульфата цинка, для удаления которого требуется дополнительная термообработка материала. Это приводит к снижению площади поверхности синтезированных образцов и, как следствие, к каталитической активности. Наиболее высокую активность проявляют образцы феррита цинка. Синтезированные шпинели и разработанные технологические приемы их получения могут быть полезны для выбора перспективных материалов для применения в системах очистки сточных вод промышленных предприятий.

Список литературы

1. Venugopal A., Sarkari R., Anjaneyulu C., Krishna V., Kumar M.K., Narender N., Padmasri A.H. Influence of acid-base sites on ZnO-ZnCr₂O₄ catalyst during dehydrocyclization of aqueous glycerol and ethylenediamine for the synthesis of 2-methylpyrazine: Kinetic and mechanism studies. *Applied Catalysis A: General*. 2014. V. 469. P. 398–409.
2. Lee S., Kim D., Lee J., Choi Y., Suh Y.-W., Lee C., Kim T.J., Lee S.J., Lee J.K. An in situ methylation of toluene using syngas over bifunctional mixture of Cr₂O₃/ZnO and HZSM-5. *Applied Catalysis A: General*. 2013. V. 466. P. 90–97.
3. Bayahia H., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. Ketone formation of carboxylic acids over Zn-Cr oxide in the gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. Vol. 165. P. 253–259.
4. Jin R., Liu H., Guan Ya., Zhou Ju., Chen G. ZnFe₂O₄/C nano discs as high performance anode material for lithium-ion batteries. *Materials Letters*. 2015. V. 158. P. 218–221.
5. Zhou X., Liu Ji., Wang C., Sun P., Hu X., Li X., Shima-noe K., Yamazoe N., Lu G. Highly sensitive acetone gas sensor based on porous ZnFe₂O₄ nanospheres. *Sensors and Actuators B*. 2015. V. 206. P. 577–583.

6. Jia Z., Qin Q., Liu Ji., Shi H., Zhang X., Hu R., Li S., Zhu R. The synthesis of hierarchical $ZnFe_2O_4$ architecture and their application for Cr(VI) adsorption removal from aqueous solution. *Superlattices and Microstructures*. 2015. V. 82. P. 174–187.
7. Xia S., Zhang L., Zhou X., Shao M., Pan G., Ni Z. Fabrication of highly dispersed Ti/ZnO– Cr_2O_3 composite as highly efficient photocatalyst for naphthalene degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. V. 176–177. P. 266–277.
8. Song G., Xin F., Yin X. Photocatalytic reduction of carbon dioxide over $ZnFe_2O_4/TiO_2$ nanobelts heterostructure in cyclohexanol. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015. V. 442. P. 60–66.
9. Шабельская Н.П., Зеленская Е.А., Чернышев В.М., Сулима С.И., Постников А.А., Власенко А.И., Таранушич В.А., Сулима Е.В. Синтез наноразмерных ферритов-хромитов цинка и их каталитические свойства // *Вопросы материаловедения*. 2016. № 1 (85). С. 29–35.
10. Gaikwad R.S., Chae S.-y., Mane R.S., Gangri C., Han S.-H., Joo O.-S. Large area ($9 \times 9 \text{ cm}^2$) electrostatically sprayed nanocrystalline zincite thin films for hydrogen production application. *International J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 6549–6553.
11. Priyadharsini P., Pradeep A., Chandrasekaran G. Novel combustion route of synthesis and characterization of nanocrystalline mixed ferrites of Ni–Zn. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. V. 321. P. 1898–1903.
12. Шабельская Н.П. Процессы фазообразования в системе NiO – CuO – Fe_2O_3 – Cr_2O_3 при разложении солей // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 55. № 11. С. 1205–1209.
13. Roy S., Ghose J. Superparamagnetic nanocrystalline $CuFe_2O_4$. *Journal of applied physics*. 2000. V. 87. № 9. P. 6226–6229.
14. Шабельская Н.П., Власенко А.И., Сулима С.И., Сулима Е.В. Изучение процессов формирования структуры ферритов-хромитов переходных элементов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2015. № 8. С. 99–103.