

Особенности формирования шпинельных фаз в системе NiO – CoO – CuO – Cr₂O₃

Н.П. Шабельская, А.К. Ульянов, М.В. Таланов, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина

ВВЕДЕНИЕ

Сочетание уникальных, подчас аномальных свойств, проявляемых оксидными системами со структурой шпинели на основе хромитов переходных элементов, на протяжении многих лет привлекает внимание исследователей. Первоначально применение шпинелей было связано с их магнитными и электрическими свойствами [1 - 3]. Позднее были открыты их уникальные оптические, упругие, каталитические и другие свойства. Было показано, что среди шпинелей есть сверхпроводники, кристаллы с суперионной проводимостью, многочисленные материалы для электродов в химических источниках тока, мультиферроики [4 - 6]. Некоторые шпинели применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок, наполнителей полимерных материалов [7].

Некоторые системы на основе хромитов переходных элементов имеют на фазовой диаграмме критические элементы (мультикритические точки, линии фазовых переходов второго рода и т.д. [8 - 13]). Вблизи этих элементов фазовой диаграммы материалы обладают уникальными химическими и физическими свойствами [14, 15]. Хромиты никеля, меди и кобальта обладают рядом ценных свойств [5, 14] и являются перспективными материалами для практического использования. Поэтому разработка методов получения, исследование фазообразования и свойств в системе NiO-CoO-CuO-Cr₂O₃ представляют фундаментальный и практический интерес для химии и технологии неорганических веществ. В данной работе рассмотрены процессы формирования структуры шпинели в системе состава 0,6 NiCr₂O₄ – 0,2 CoCr₂O₄ – 0,2 CuCr₂O₄ с позиций кристаллохимии.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящее время наиболее широко используемым для получения шпинелей является керамический метод [16]. Хромиты системы $0,6 \text{ NiCr}_2\text{O}_4 - 0,2 \text{ CoCr}_2\text{O}_4 - 0,2 \text{ CuCr}_2\text{O}_4$ получали с использованием этого метода с введением на стадии гомогенизации КС1. Более подробно методика синтеза изложена в работах [17, 18]. В качестве исходных веществ использовали оксиды никеля (II), кобальта (II), меди (II), хрома (III) марки хч. Исходные вещества гомогенизировали в агатовой ступке со спиртом на воздухе, брикетировали в таблетки диаметром 20 мм и подвергали термообработке при температуре 800-1000 °С. Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, использовали $\text{Co-K}\alpha$ излучение. Уточнение структуры фаз, входящих в образцы, проводили по рефлексам 220, 311, 222, 422, 333, 440 для фазы кубической шпинели, 312 и 321 для фазы тетрагональной шпинели. При анализе количественного соотношения между фазами использовали методику, описанную в [19].

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Согласно полученным результатам, в системе $\text{NiO-CoO-CuO-Cr}_2\text{O}_3$ формируются шпинелеподобные структуры. Рентгенограммы образцов на различных этапах синтеза представлены на рис. 1. Данные о фазовом составе приведены в таблице № 1.

Таблица № 1.

Условия синтеза и фазовый состав образца

№ п/п	Термообработка		Примерный фазовый состав образца	
	° С	час	кубический	тетрагональный
1	800	43	$(\text{CoNiCu})\text{Cr}_2\text{O}_4$, $a \approx 0.8316 \text{ нм}$	$(\text{NiCoCu})\text{Cr}_2\text{O}_4$
2	800	65	$(\text{CoNiCu})\text{Cr}_2\text{O}_4$, $a \approx 0.8318 \text{ нм}$	$(\text{NiCoCu})\text{Cr}_2\text{O}_4$
3	800	81	$(\text{CoNiCu})\text{Cr}_2\text{O}_4$, $a \approx 0.8318 \text{ нм}$	$(\text{NiCoCu})\text{Cr}_2\text{O}_4$, $a \approx 0.742 \text{ нм}; c \approx 0.775 \text{ нм}$

4	900	22	(CoNiCu)Cr ₂ O ₄ , $a \approx 0.8319$ нм	(NiCoCu)Cr ₂ O ₄ , $a \approx 0.741$ нм; $c \approx 0.776$ нм
5	1000	6	(CoNiCu)Cr ₂ O ₄ , $a \approx 0.8319$ нм	(NiCoCu)Cr ₂ O ₄ , $a \approx 0.741$ нм; $c \approx 0.776$ нм

Температуру термообработки подбирали таким образом, чтобы исключить образование фазы делофассита. Согласно многочисленным экспериментальным данным (например, [20]), при термообработке выше 850 °С составов, содержащих ионы Cu²⁺, часть катионов меди переходит в одновалентное состояние.

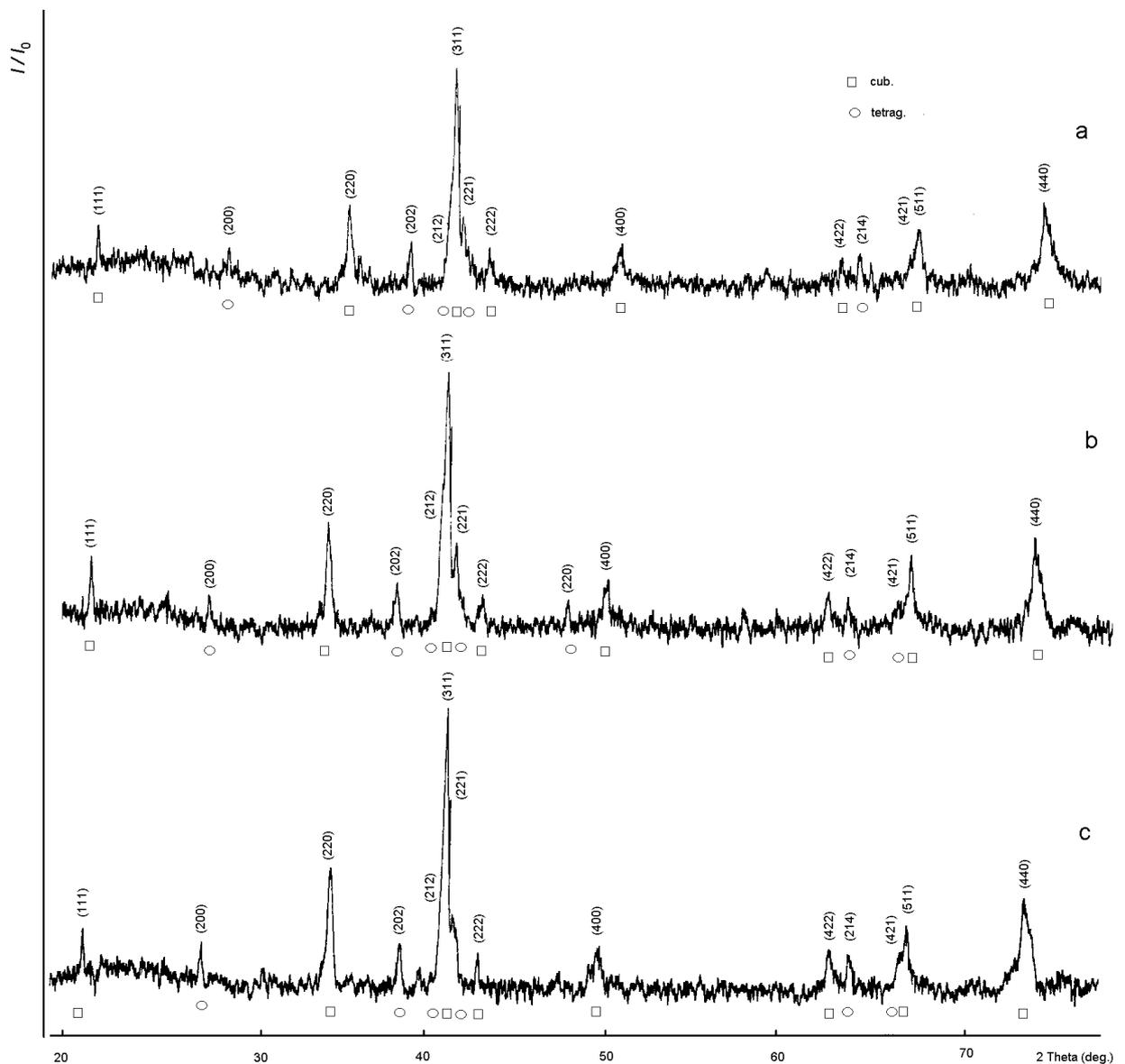


Рис. 1 – Рентгенограммы образца в системе $0,6 \text{ NiCr}_2\text{O}_4 - 0,2 \text{ CoCr}_2\text{O}_4 - 0,2 \text{ CuCr}_2\text{O}_4$. Условия синтеза: а) 800°C , 65 ч; б) 800°C , 81 ч; в) 900°C , 22 ч.

В ходе изучения процессов шпинелеобразования в системе $\text{NiO-CoO-CuO-Cr}_2\text{O}_3$ можно отметить следующие особенности.

1. Установлено формирование двух твердых растворов, содержащих в составе все присутствующие катионы. Оба твердых раствора в качестве основного компонента содержат Ni^{2+} , первый из них – с большим содержанием хромита кобальта (II) – кристаллизуется в структуре кубической шпинели (его содержание около 80%); второй – в структуре тетрагональной шпинели (порядка 20%). Согласно проведенному гармоническому анализу профилей линий, полученным твердым растворам можно приписать соответственно следующий примерный состав: $\text{Co}_{0.235}\text{Ni}_{0.520}\text{Cu}_{0.245}\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Cu}_{0.06}\text{Cr}_2\text{O}_4$. Согласно литературным данным [21], тетрагональное искажение структуры ($c/a > 1$) вызывает присутствие ян-теллеровского катиона Ni^{2+} в тетра-позициях шпинели в количестве не менее 85 мол. %. Поэтому формирующийся тетрагонально-искаженный шпинельный твердый раствор будет содержать в составе 85-100% Ni^{2+} . Структура образующихся соединений находится в стадии формирования, но кубический твердый раствор окристаллизован лучше (рис. 1).

2. При увеличении продолжительности термообработки при той же температуре наблюдается некоторое увеличение параметра элементарной ячейки кубического твердого раствора (таблица № 1), что может быть связано с увеличением содержания кобальта в нем; состав фаз: $\text{Co}_{0.240}\text{Ni}_{0.520}\text{Cu}_{0.240}\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.04}\text{Cu}_{0.08}\text{Cr}_2\text{O}_4$.

3. Увеличение температуры термообработки до 900°C приводит к выделению структуры тетрагональной шпинели, при этом наблюдается некоторое смещение линий в сторону меньших углов. Это может свидетельствовать об увеличении содержания меди в данном твердом растворе [21]. Дифракционная картина кубического твердого раствора существенно не изменяется.

Образец имеет, вероятно, следующий химический состав:
 $\text{Co}_{0.245}\text{Ni}_{0.520}\text{Cu}_{0.235}\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_{0.10}\text{Cr}_2\text{O}_4$.

4. Дальнейшее повышение температуры (вплоть до 1000 °С) и продолжительности термообработки практически не изменяет фазовый состав материала.

ОБСУЖДЕНИЕ

1. Принципиальное существование двух твердых растворов. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что процессы шпинелеобразования в сложной оксидной системе в присутствии малых добавок хлорида калия протекают с образованием морфотропной области, содержащей по крайней мере два твердых раствора с различным соотношением компонентов. Подобный экспериментальный факт был отмечен ранее для смеси трех оксидов [22]. В дальнейшем при увеличении продолжительности термообработки наблюдалось уменьшение ширины морфотропной области и в конечном итоге – образования одного твердого раствора. В рассматриваемом случае отмечается тенденция к выделению двух твердых растворов. Возможно, она связана с присутствием в реакционной системе хлорида калия.

2. Влияние энергетического фактора стабилизации катионов. Очевидно, на первом этапе формируется продукт реакции, содержащий все имеющиеся в системе катионы. Дальнейшие диффузионные процессы должны осложняться присутствием на поверхности оксидов продукта реакции. Кубический твердый раствор формируется на основе хромита никеля (II) с существенным содержанием хромита кобальта (II). Как известно [23], катионы Cr^{3+} имеют ярко выраженную тенденцию к размещению в В-узлах кристаллической решетки шпинели. Конкуренцию в этом им составляют катионы Ni^{2+} . Из присутствующих в смеси исходных веществ оксидов только у Co^{2+} наибольшая «склонность» к размещению в А-узлах структуры шпинели. Таким образом, в случае формирования хромита кобальта (II) мы имеем дело с образованием соединения с предпочтительным размещением катионов по тетра- и октаузлам кристаллической решетки (Cr^{3+} – в В-узлах, Co^{2+} – в А-узлах). Это

приводит, по-видимому, к образованию наиболее устойчивого соединения, на базе которого протекают дальнейшие процессы кристаллизации фаз. Из трех присутствующих в составе твердого раствора двухзарядных катионов ион Ni^{2+} наименее вероятно будет участвовать в диффузионных процессах, а катионы меди и в меньшей мере кобальта диффундируют. При этом кубический твердый раствор «обедняется», а тетрагональный «обогащается» медью.

Что касается твердого раствора, кристаллизующегося в структуре тетрагональной шпинели, его образование протекает, вероятно, по следующему механизму. Формируется хромит никеля (II), легированный кобальтом и медью. При этом можно полагать, что катионы хрома занимают октаэдрические, а двухвалентные катионы – тетраэдрические узлы кристаллической решетки. При высокой температуре структура образовавшегося продукта реакции близка к кубической. При понижении температуры вследствие проявления кооперативного эффекта Яна-Теллера будет наблюдаться переход к тетрагонально-искаженной структуре. Искажение решетки ($c/a > 1$) обусловлено присутствием катионов Ni^{2+} в тетра-позициях (катионы Cu^{2+} в А-узлах вызывают искажение ($c/a < 1$), но, так как их мало в рассматриваемом соединении, их влияние не будет существенным). При повторных циклах термообработки структура периодически изменяется от тетрагонально-искаженной к кубической и наоборот. В точке фазового перехода активно протекают диффузионные процессы, которые затрудняются при понижении температуры.

ВЫВОДЫ

Изучены процессы формирования структуры шпинели в системе состава $0,6NiCr_2O_4 - 0,2CoCr_2O_4 - 0,2CuCr_2O_4$ в присутствии хлорида калия с позиции кристаллохимии. Установлено формирование двух твердых растворов на основе хромита никеля (II) – со структурой кубической шпинели (с большим содержанием хромита кобальта (II)) и с тетрагонально искаженной структурой. Высказаны предположения о влиянии кооперативного эффекта Яна-Теллера на процессы шпинелеобразования и о стабилизирующем воздействии хлорида калия на процесс образования двух шпинельных твердых

растворов. Рассмотрено влияние энергетического фактора стабилизации катионов в узлах кристаллической решетки как одного из определяющих в реакции формирования структуры шпинели.

Литература:

1. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им материалов [Текст] / С. Крупичка. – М.: Мир, 1976. – Т. 1. – 355 с.
2. Белов, К.П. Магнитные полупроводники – халькогенидные шпинели [Текст] / К.П. Белов, Ю.Д. Третьяков, Н.В. Гордеев и др.; под ред. К.П. Белова, Ю.Д. Третьякова. – М.: МГУ, 1981. – 300 с.
3. Горяга, А.Н. Спонтанные тензорные свойства шпинелей и проблема низкотемпературных фазовых переходов в магнетите [Текст] / А.Н. Горяга, В.М. Таланов, Х.Ш. Борлаков. // В кн.: Сегнетомагнитные вещества. – М.: Наука, 1990. – С. 79-85.
4. Езикаян, В.И. Электрохимическое и структурное исследование обратимости литиймарганцевых шпинелей в апротонных электролитах [Текст] / В.И. Езикаян, Г.П. Ерейская, О.Н. Ходарев, В.М. Таланов // Электрохимия, 1988. – Т. 24. – № 12. – С. 1599-1601.
5. Торгашев, В.И. Магнитный и диэлектрический отклик кобальт-хромовой шпинели CoCr_2O_4 в терагерцевой области частот [Текст] / В.И. Торгашев, А.С. Прохоров, Г.А. Командин, Е.С. Жукова, В.Б. Анзин, В.М. Таланов, Л.М. Рабкин, А.А. Буш, М. Dressel, Б.П. Горшунов // Физика твердого тела, 2012. – Т. 54. – № 2. – С. 330-339.
6. Вонсовский, С.В. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений [Текст] / С.В. Вонсовский, Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. – М.: Наука, 1977. – 339 с.
7. Саввинова, М.Е. Выбор перспективных наполнителей для полиэтиленов ПЭ80Б и ПЭ2НТ11 [Электронный ресурс] / М.Е. Саввинова, Е.С. Петухова // «Инженерный вестник Дона», 2013, № 1. – Режим доступа:

<http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1518> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

8. Сахненко В.П., Таланов В.М. Деформационные фазовые переходы в кристаллах кубических классов. Деформации растяжения [Текст] // Физика твердого тела, 1979. – Т. 21. – С. 2435-2444.

9. Сахненко В.П., Таланов В.М. Деформационные фазовые переходы в кристаллах кубических классов. Деформации сдвига [Текст] // Физика твердого тела, 1980. – Т. 22. – С. 785-792.

10. Таланов, В.М. Структурный механизм тетрагонального янтеллеровского искажения шпинелей [Текст] // Неорганические материалы, 1989. – Т. 25. – № 6. – С. 1001-1005.

11. Таланов, В.М. Теоретические основы естественной классификации структурных типов [Текст] // Кристаллография, 1996. – Т. 44. – № 6. – С. 979-997.

12. Mukovnin A.A., Talanov V.M. The theory of phasediagrams of thermodynamicsystems with symmetry $3m$ [Text] // Solid State Communications, 2012. – V. 152, – № 22. – P. 2013-2017.

13. Talanov V.M., Shirokov V.B. Tilting structures in spinels [Text] // Acta crystallographica. Section A: Foundations of Crystallography, 2012. – Vol. 68. – С. 595-606.

14. Иванов, В.В. Рентгенофазный анализ и диэлектрические свойства твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ [Текст] / В.В. Иванов, А.И. Кирсанова, Я.З. Нис, Д.М. Скалозубов, В.М. Таланов, В.А. Таранушич // Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1991. – Т. 27. – № 5. – С.1051 - 1054.

15. Кирсанова, А.И. Изучение структурных особенностей твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ методом температурно-программированного восстановления [Текст] / А.И. Кирсанова, В.М. Таланов, Н.П. Шабельская, А.П. Савостьянов, В.Г. Бакун // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки, 2001. – № 1. – С. 88-91.

16. Нестеров, А.А. Способы формирования микроструктуры пористых пьезокерамических каркасов [Электронный ресурс] / А.А. Нестеров, А.А. Панич, С.Н. Свирская, А.Ю. Малыхин, А.В. Скрылёв, Е.А. Панич // «Инженерный вестник Дона», 2012, № 3. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n3y2012/1042> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

17. Пат. 2313492 Российская Федерация, С 01 G 51/00, В 01 J 23/882. Способ получения твердых растворов $\text{CoFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ [Текст] / Таланов В.М., Ульянов А.К., Шабельская Н.П.; заявитель и патентообладатель Юж. - Рос. гос. техн. ун-т (НПИ). - № 2006116163/15 ; Заявл. 10.05.2006; Опубл. 27.12.2007, Бюл. № 36.

18. Шабельская, Н.П. Синтез и фазообразование в системе $\text{NiO-CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [Текст] / 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.

19. Шабельская, Н.П. Исследование процессов образования хромитов MCr_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}$) [Текст] / Н.П. Шабельская, М.В. Таланов, И.Н. Захарченко, Р.О. Кирюшина, А.К. Ульянов, Л.А. Резниченко // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология, 2013. – Т. 56. – № 8. – С. 59-62.

20. Dollase W.A., O'Neill H.St.C. The Spinel CuCr_2O_4 and CuRh_2O_4 [Text] // Acta Crystallography, 1997. – C53. – P. 657-659.

21. Tovar M. Structural and magnetic properties of Cu-Ni-Cr spinel oxides [Text] / M. Tovar, R. Torabi, C. Welker, F. Fleischer // Physica B 385-386, 2006. – P. 196-198.

22. Шабельская, Н.П. Кинетика образования ферритов-хромитов цинка [Текст] / Н.П. Шабельская, А.К. Ульянов, В.М. Таланов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки, 2005. – № 1. – С. 59-62.

23. Таланов, В.М.. Структурный механизм упорядочения ионов в тетраэдрических узлах шпинелей [Текст] // Журнал структурной химии, 1986. – Т. 31. – № 2. – С. 172-176.