

УДК 661.8

Н.П. Шабельская, С.И. Сулима, Е.В. Сулима, А.И. Власенко

## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРИТА ЦИНКА

(Южно-Российский государственный технический университет  
(Новочеркасский политехнический институт))  
e-mail: [nina\\_shabelskaya@mail.ru](mailto:nina_shabelskaya@mail.ru)

*В работе изучен процесс образования нанокристаллического феррита цинка. Полученные образцы охарактеризованы с помощью методов РФА, ВЕТ, сканирующей электронной микроскопии. Синтезированные материалы имеют развитую поверхность, средний размер кристаллитов, определенный по уравнению Дебая-Шеррера, составляет 3 нм.*

**Ключевые слова:** шпинели, ферриты, уравнение Дебая-Шеррера

## ВВЕДЕНИЕ

Оксидные системы со структурой шпинели на основе ферритов переходных элементов с общей формулой  $MFe_2O_4$  (M – двухвалентный катион) являются одним из примеров материалов с полифункциональными свойствами. Большинство ферритов-шпинелей на основе феррита цинка  $ZnFe_2O_4$  относятся к магнитомягким материалам [1], также известно их применение как диэлектриков [2], сенсоров, катализаторов [3-5]. Несмотря на многолетние исследования оксидных ферритных систем, интерес к таким объектам не ослабевает и в наши дни.

В последние годы все чаще внимание исследователей обращено к изучению возможностей синтеза наноразмерных материалов со структурой шпинели [6, 7]. Нанокристаллические материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с хорошо окристаллизованными поликристаллическими образцами. Особенно важным данное обстоятельство выступает в процессах, связанных с реакциями на поверхности веществ – адсорбционными, каталитическими – в которых решающим фактором эффективности процесса является количество активных центров на единицу массы образца. В этой связи особое внимание уделяется получению образцов с развитой поверхностью. К традиционным методам получения шпинелей относятся керамический (из оксидов соответствующих металлов) [2, 8], разложение гидроксидов и солей [8]. Для получения мелкокристаллических

образцов используют различные методы, в частности – разложения органического компонента реакционной смеси, в качестве которого могут выступать глицин [6], лимонная кислота [9], мочевины [10] и другие. Целью настоящего исследования являлось изучение возможности синтеза наноразмерного феррита цинка и характеристика его морфологических особенностей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для получения образцов служили растворы с концентрацией 1,0 моль/л, приготовленные из  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  квалификации «х.ч.». Смесь растворов в соотношении нитрат железа (III) : нитрат цинка (II) = 2 : 1 помещали в реакционный сосуд из нержавеющей стали, добавляли 15 мл 25%-ного водного раствора аммиака, затем смешивали с 25 мл раствора лимонной кислоты концентрации 6,25 моль/л, выпаривали до образования сухого остатка и подвергали термообработке до полного разложения органической составляющей.

Фазовый состав изучали на дифрактометре ARL X'TRA, использовали  $Cu-K\alpha$  излучение. Уточнение структуры фаз, входящих в образцы, проводили по рефлексам 220, 311, 222, 422, 333, 440. Фотографии образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе. Определение площади поверхности проводили методом ВЕТ на аппарате ChemiSorb 2750 в ЦКП «Нанотехнологии» НИИ Нанотехнологий и новых материалов Южно-Российского государственного

го политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова.

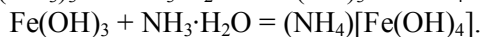
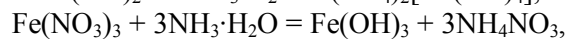
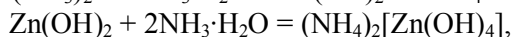
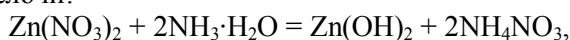
Расчет среднего размера кристаллов  $D$ , нм, проводили по уравнению Дебая-Шеррера [3] по линии 311:

$$D = 0,9 \cdot \lambda / (B \cdot \cos \theta),$$

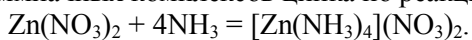
где  $\lambda = 1,5406$  нм – длина волны,  $B$  – полная ширина пика на уровне половины интенсивности,  $\theta$  – угол дифракции.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

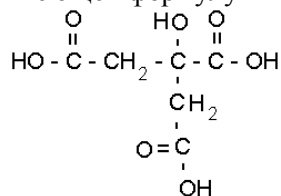
В ходе приготовления образцов при смешивании растворов исходных солей с раствором аммиака сначала наблюдали образование аморфного осадка бурого цвета, затем его растворение. По-видимому, в системе протекают реакции образования гидроксидов и их растворение в избытке щелочи:



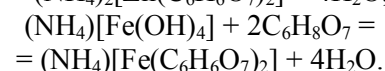
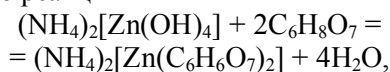
В рассматриваемых условиях возможно также протекание процессов формирования нанодисперсных порошков оксидов железа и феррита цинка [11], которые в дальнейшем могут выступать в качестве зародыша образования целевого продукта, и аммиачных комплексов цинка по реакции



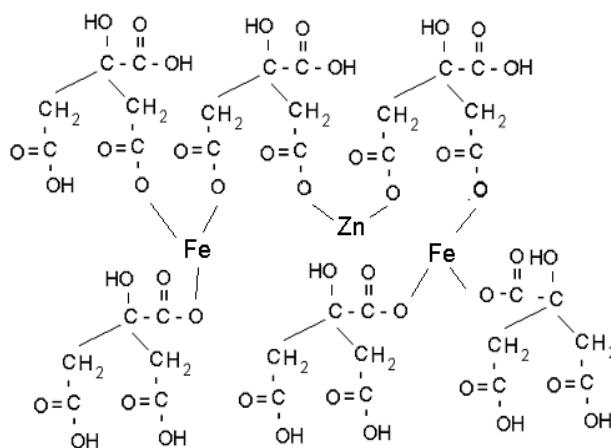
При введении в систему раствора лимонной кислоты, имеющей формулу



возможно образование комплексных соединений (подобно отмеченным в [9] для хром-содержащих систем) по реакциям

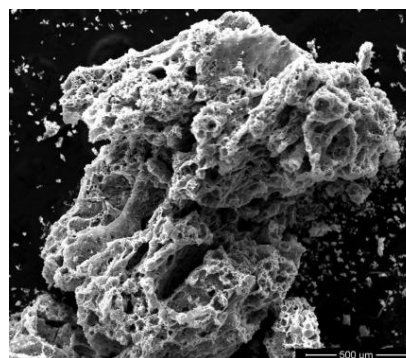
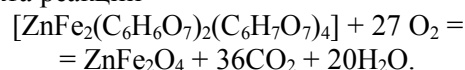


Изучение морфологии поверхности полученных материалов (рис. 1) позволяет сделать вывод, что, поскольку образцы имеют пористую каркасную структуру, в их формировании принимали участие прекурсоры аналогичной формы. Подобное явление было отмечено, например, при образовании нановискеров  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в [12]. В этой связи можно предположить, что формирование феррита цинка протекает через стадию образования хелатных комплексов переходных элементов, имеющих разветвленную структуру,

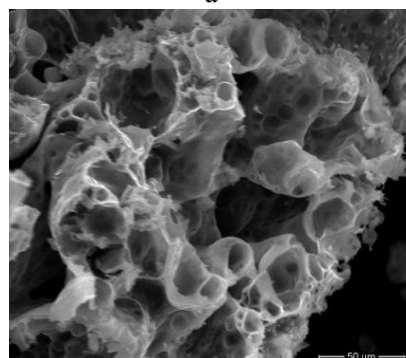


в соответствии с возможным уравнением реакции  $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] + 2(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] = [\text{ZnFe}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_4] + 4\text{NH}_3.$

При дальнейшей термообработке прекурсоры разлагаются с интенсивным выделением газообразных веществ и формированием конечного продукта реакции



а



б

Рис. 1. Микрофотография образца феррита цинка (II). Увеличение: а)  $\times 150$ ; б)  $\times 1274$

Fig. 1. Microphoto of sample of zinc ferrite. Magnification: а)  $\times 150$ ; б)  $\times 1274$

Подтверждением предложенного механизма реакции может являться указанная в [9] возможность использования прекурсоров – комплексных солей переходных элементов – в синтезе оксидных соединений.

По имеющимся сведениям [13], протеканию процесса способствует экзотермическая реакция разложения нитрата аммония, образующегося при взаимодействии растворов солей с водным раствором аммиака.

Процесс завершается образованием желтой пористой массы. При дальнейшем нагревании формируется кристаллический порошок кирпично-коричневого цвета ячеистой структуры с пора-

ми большого диаметра (рис. 1). Площадь удельной поверхности, измеренная методом BET, составляет  $453 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 2) образец представляет собой феррит цинка (II) со структурой кубической шпинели (Franklinite, PDF Number 010-70-6490). Параметр элементарной ячейки  $a = 0,84440 \text{ нм}$ .

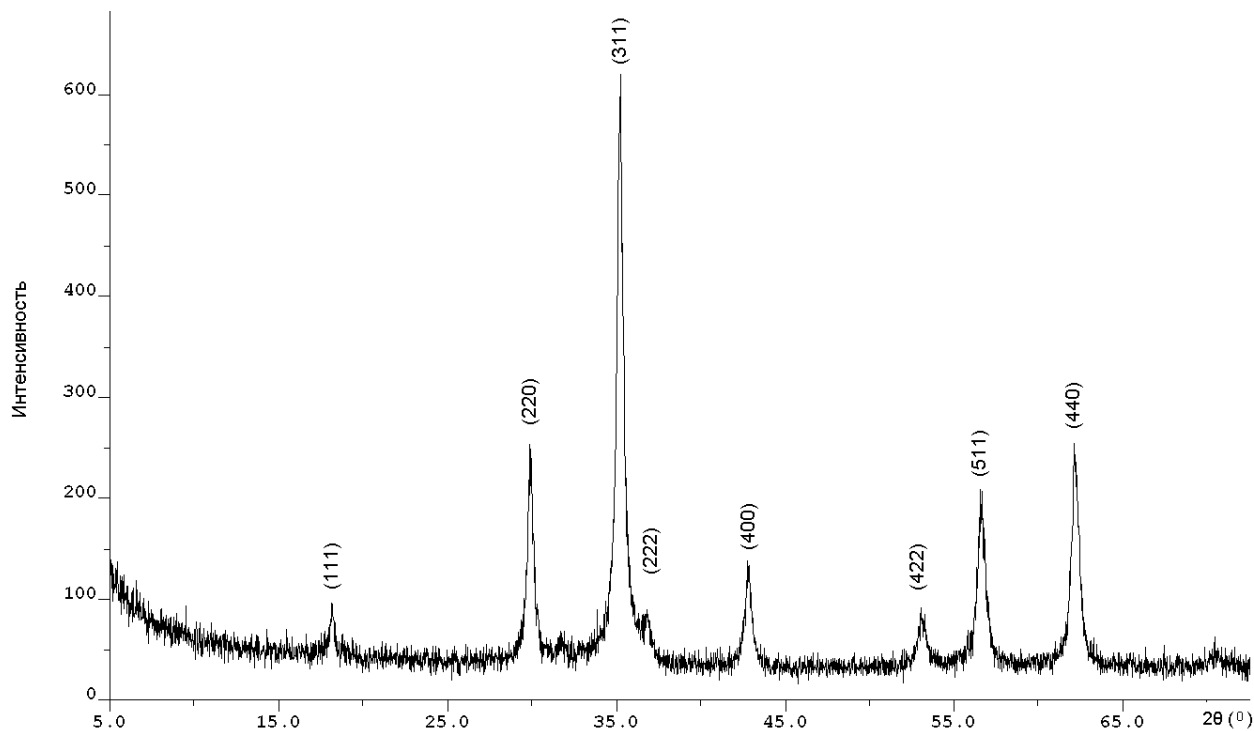


Рис. 2. Рентгенограмма образца феррита цинка (II)  
Fig. 2. X-ray pattern of sample of zinc ferrite (II)

Расчет среднего размера кристаллитов по уравнению Дебая-Шеррера по наиболее интенсивной линии дает результат  $D = 3,0 \text{ нм}$ .

Таким образом, проведен синтез нанокристаллического феррита цинка. В отличие от широко используемого в современной технологии наноразмерных керамических материалов метода Печини [7], предложенная методика не требует использования опасного для здоровья этиленгликоля.

#### ВЫВОДЫ

Изучен процесс образования наноразмерного феррита цинка. Предложен механизм образования структуры образцов, включающий стадию формирования комплексных соединений и их последующего разрушения при нагревании. Обсуждена возможность получения гомогенной смеси, приводящей к формированию каркасной структуры феррита цинка. Определен по формуле Дебая-Шеррера средний размер кристаллитов образующегося феррита цинка, который составил

3 нм. Полученные образцы имеют сильно развитую поверхность и могут представлять интерес в качестве катализаторов, адсорбентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Chen N., Mu G., Pan X., Gan K., Gu M.** // *Mat. Scien. Eng. B.* 2007. V. 139. P. 256–260.
2. **Ajmal M., Maqsood A.** // *Mat. Scien. Eng. B.* 2007. V. 139. P. 164–170.
3. **Jang. J.S., Hong S.J., Lee J.S.** // *J. Korean Phys. Soc.* 2009. V. 54. N 1. P. 204–208.
4. **Гордина Н.Е., Ильин А.А., Ильин А.П., Орлова М.В., Смирнов Н.Н.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 86–90;  
**Gordina N.E., Ilin A.A., Ilin A.P., Orlova M.V., Smirnov N.N.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 5. P. 86–90 (in Russian).
5. **Дубова И.А., Ильин А.А., Ильин А.П., Румянцев Р.Н.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 62–64;  
**Dubova I.A., Ilin A.A., Ilin A.P., Rumyanzev R.N.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 10. P. 62–64 (in Russian).
6. **Priyadharsini P, Pradeep A., Chandrasekaran G.** // *J. Magnetism Magnetic Mat.* 2009. V. 321. P. 1898–1903.

7. Mouallem-Bahout M., Bertrand S., Pena O. // J. Sol. St. Chem. 2005. V. 178. P. 1080-1086.
8. Gaikwad R.S., Chae S.-youn, Mane R.S., Cai-Gangri, Han Sung-Hwan, Joo Oh-Shim // Internat. J. Hyd. Energy. 2010. V. 35. P. 6549-6553.
9. Gabriel C., Raptopoulou C.P., Drouza C., Lalioti N., Salioglou A. // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 3209–3220.
10. Jiang W., Cao Z., Gu R., Ye X., Jiang C., Gong X. // Smart Mater. Struct. 2009. V. 18. P. 125013 (4pp).
11. Gopalan E.V., Al-Omari I.A., Malini K.A., Joy P.A., Kumar D.S., Yoshida Y., Anantharaman M.R. // J. Magnetism Magnetic Mat. 2009. V. 321. P. 1092–1099.
12. Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Базуев Г.В. // Журн. неорг. хим. 2008. Т. 53. № 12. С. 1984-1991; Krasil'nikov V.N., Gyrdasova O.I., Bazuev G.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. N 12. P. 1854-1861.
13. Багамадова А.М., Мамедов В.В., Асваров А.Ш., Омаев А.К., Махмудов С.Ш. // Ж. технич. физ. 2012. Т. 82. Вып. 4. С. 156-158; Bagamadova A.M., Mamedov V.V., Asvarov A.Sh., Omaev A.K., Makhmudov S.Sh. // Zhurn. Tekh. Fiziki. 2012. V. 82. N 4. P. 156-158 (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 661.721: 66.095

Л.Н. Морозов, Ю.Л. Павлов, Е.С. Тимошин, О.Ю. Алекперов

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ РЕАКТИВАЦИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: [morozov@isuct.ru](mailto:morozov@isuct.ru)

*Исследовано изменение фазового состава и каталитических свойств медьсодержащего катализатора для синтеза метанола, дезактивированного в условиях промышленной эксплуатации, при его окислительно-восстановительной обработке. Показана возможность и подобраны условия проведения процесса частичной реактивации катализатора с увеличением времени его пробега.*

**Ключевые слова:** синтез метанола, дезактивация, реактивация катализатора

Современные низкотемпературные катализаторы для синтеза метанола основаны на композиции оксидных соединений меди, цинка, алюминия и хрома. Для таких катализаторов как медный, так и цинковый компонент выполняют определенную роль в собственно химических превращениях реагентов при образовании метанола. Оксид цинка, наряду с функцией диспергатора оксида меди, является своего рода буфером для накопления активного водорода для последующего гидрирования оксидов углерода. При этом эффект присутствия оксида цинка проявляется даже при пространственном разделении медного и цинкового компонентов в катализаторе за счет эффекта спилловера водорода [1-3]. Важнейшим условием является возможность обратимых фазовых переходов медного компонента при его восстановлении-реокислении, что определяет высокую активность катализатора [4]. Поэтому только увеличение дисперсности меди еще не приводит к большому эффекту в плане увеличения активности катализатора по метанолу.

Ранее [5], для более простой реакции – окисления монооксида углерода, был обнаружен

эффект повышения активности медьсодержащих катализаторов при их восстановительно-окислительной обработке, что объяснялось увеличением дисперсности и дефектности медного компонента. Поскольку в промышленных агрегатах синтеза метанола имеют место операции окислительной пассивации катализаторов при остановках с последующим выводом реактора на нормальный технологический режим, можно ожидать изменения их каталитических свойств. Присутствие кислорода в синтез-газе приводит к снижению активности катализатора в промышленных условиях его эксплуатации. При концентрации кислорода выше 1 об.% начинается заметное агрегирование кристаллитов, в том числе оксида цинка, за счет тепловыделения по экзотермической реакции горения компонентов синтез-газа [6]. Поэтому изучение изменения свойств катализатора при операциях, связанных с применением кислорода, имеет практический интерес.

При испытаниях катализаторов в лабораторных условиях при атмосферном давлении с помощью хроматографического анализа фиксируется только основной продукт – метанол, количе-