

УДК 543.62

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОБРАЗЦОВ ФЕРРИТА МЕДИ БЕЗЭТАЛОННЫМ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ

© 2023 г. А. А. Почтарь¹, *, О. В. Комова¹, О. В. Нецкина¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: po4tar@catalysis.ru

Поступила в редакцию 08.06.2022 г.

После доработки 24.08.2022 г.

Принята к публикации 29.08.2022 г.

Представлены результаты применения стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР) для определения фазового состава катализаторов гидролиза и гидротермолиза амминборана [1, 2]. Исследуемые образцы феррита меди $Cu_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ приготовлены методом послойного горения, высушены и прокалены при различных температурах. Приведены условия обнаружения и количественного определения различных фаз в составе аморфных и кристаллических образцов со структурой шпинельного типа. Сопоставлены результаты ДР и рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: метод дифференцирующего растворения, фазовый состав, стехиометрия, структура шпинели

DOI: 10.31857/S0002337X23010153, **EDN:** OTMGJQ

ВВЕДЕНИЕ

Феррит меди в настоящее время широко исследуется в силу его высокопроводящих и магнитных свойств [3, 4], а также разнообразных каталитических применений [5–8]. Так, феррит меди высокоактивен как катализатор в реакции гидролиза и гидротермолиза амминборана – процессе получения водорода при температуре окружающей среды [1, 2]. Несмотря на то что такие катализаторы известны давно, вопрос о формировании состава и структуры смешанного оксида с заданными каталитическими свойствами мало изучен. Одним из эффективных способов получения наноразмерных частиц медь–железо смешанного оксида со структурой кубической шпинели является метод послойного горения глицин-нитратных предшественников [9, 10]. Присутствие меди в структуре кубической шпинели $CuFe_2O_4$ сложно подтвердить РФА без дополнительных исследований, поскольку Fe_3O_4 и $Cu_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ обладают близкими параметрами решетки. В отличие от РФА и других методов фазового анализа метод дифференцирующего растворения (ДР) позволяет анализировать как кристаллические, так и аморфные многоэлементные многофазовые вещества. Уникальное свойство метода ДР – отсутствие необходимости в эталонах соответствующих индивидуальных фаз как постоянного, так и

переменного состава [11, 12], что обуславливает возможность анализа веществ неизвестного состава, к которым фактически относятся все твердые неорганические объекты химического анализа.

В настоящее время задачи фазового анализа в основном решают рентгеновским методом. Однако на основе базы данных о кристаллической структуре твердых веществ при отсутствии эталонных образцов реальных химических веществ можно получить лишь качественные сведения о фазовом составе объектов. Совместное использование методов рентгенографии и ДР позволяет получать существенно более полные сведения о составе многоэлементных фаз, их кристаллической структуре и количественном содержании в исследуемых объектах.

Цель настоящей работы – определение фазового состава серии образцов ферритов меди методом ДР. Полученные результаты ДР сопоставлены с данными РФА, что позволило детализировать информацию по составу кристаллических фаз, определить долю аморфной фазы и, главное, установить содержание меди в структуре шпинели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – образцы смешанных оксидов со структурой шпинели. Образцы готовили методом послойного горения на воздухе таб-

Таблица 1. Элементный состав образцов феррита меди с различной термообработкой

$t, ^\circ\text{C}$	С, мас. %	
	Fe	Cu
Непрокаленный	48.9	23.2
300	49.4	24.5
700	45.4	21.8
1100	47.6	23.3

леток, спрессованных из высушенного порошка глицин-нитратного предшественника, как описано в [1, 9], затем прокачивали при температуре 300, 700 и 1100°C в течение 4 ч. Элементный состав исследуемых катализаторов приведен в табл. 1.

Аппаратура и методика растворения. ДР анализируемых проб катализаторов проводили с помощью стехиографа в проточном динамическом режиме растворения при увеличении концентрации и температуры растворителя. Используя режим стехиографического титрования, растворение начинали с 0.01 М водного раствора HCl, затем последовательно переходили к 1.2 М растворам HCl, 3 М и 4 М HF при постепенном повышении температуры от 20 до 80°C. В принятых условиях образцы растворяются полностью, но продолжительность растворения на каждом этапе была разной, что связано с принципами метода ДР [13]. Анализировали фракцию со средним размером частиц ≤ 40 мкм. Навеску пробы ≈ 10 мг наносили на липкий вкладыш одноразового использования, изготовленный из полимерной пленки с липкой поверхностью. Поток образующегося раствора пробы направляли в детектор-анализатор стехиографа – атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой [14]. Элементный состав потока определяли каждые 5 с по спектральным линиям элементов: Cu – 324.7 нм, Fe – 238.2 нм, с чувствительностью на уровне 10^{-3} мкг/мл и погрешностью 5 отн. %. Эти линии выбраны с учетом отсутствия их спектрального наложения. Информацию о концентрации элементов в процессе растворения и возникающие на экране монитора кинетические кривые растворения элементов наблюдали и фиксировали, корректируя в реальном времени их ход в режиме стехиографического титрования. После окончания эксперимента кинетические кривые растворения элементов трансформировали в стехиограммы. Приведенные ниже средние значения участков стехиограмм рассчитаны по нескольким десяткам расчетных точек. Анализ вида стехиограмм в изменяющихся условиях, симбатность появления катионов в растворе и результаты математической обработки кривых позволяют сделать выводы о составе фазы (соотношении катионов в фазе) и ее количестве в образце. Поскольку кислород указанным мето-

дом не определяется, стехиометрические формулы соответствующих фаз представлены в их фрагментарной форме – без кислорода.

РФА проводили с использованием дифрактометра D_8 (Bruker) в монохроматизированном CuK_α -излучении (графитовый монохроматор на отраженном пучке). Эксперименты проводили на воздухе методом сканирования по точкам с шагом $10^\circ\text{--}80^\circ 2\theta$ и временем накопления 3 с в каждой точке. Для идентификации фаз использовали следующие данные: кубическая шпинель CuFe_2O_4 [PDF250283], Fe_3O_4 [PDF 261136], CuO [PDF 45-937], Cu_2O [PDF 5-667], Cu [PDF 4-836], Fe_2O_3 , CuFeO_2 [ICSD 98488].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Катионное распределение меди в структуре кубической шпинели CuFe_2O_4 существенно влияет на каталитические свойства синтезируемых образцов феррита меди. Безэталонный метод ДР позволяет определять изменение катионного состава образцов смешанных оксидов на поверхности и в объеме частиц образца. В табл. 2 представлены результаты определения фазового состава всех исследуемых образцов двумя методами.

При анализе образцов сначала исследовали отличия в растворении Fe_2O_3 и Fe_3O_4 с целью установить области их растворения в условиях стехиометрического титрования, описанных выше. Установлено, что Fe_3O_4 , приготовленный методом осаждения [1], преимущественно растворяется в области средней концентрации соляной кислоты (рис. 1), Fe_2O_3 – в 4 М растворе HF (рис. 2). Известно, что шпинели являются устойчивыми соединениями и для их растворения необходимы жесткие условия: высокие температура и кислотность растворителя [15]. Поэтому в условиях стехиометрического титрования фаза медь–железо смешанного оксида со структурой шпинели растворяется в более кислотной области (3 М HCl, 4 М HF и температура 80°C). Начальная стадия растворения в HCl (0.01 М) была необходима для анализа аморфных и дефектных оксидных фаз, твердых растворов, а также легкорастворимых соединений ме-

Таблица 2. Фазовый состав образцов смешанного оксидного катализатора с различной термообработкой по данным РФА и ДР

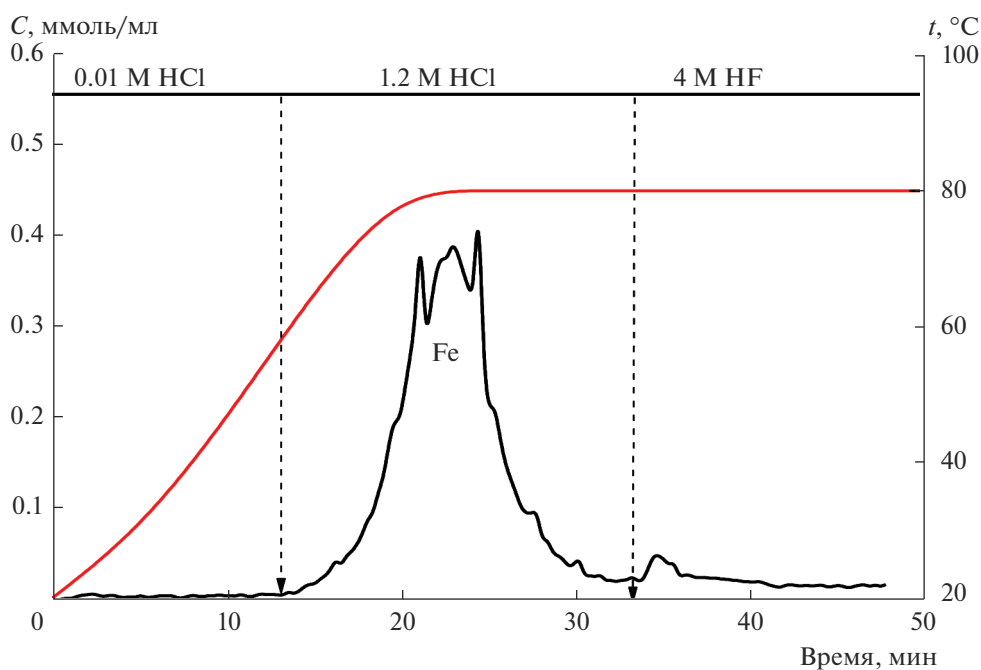
$t, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав	
	РФА	ДР
Непрокаленный	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ (куб.): $a = 8.386 \text{ \AA}$, $D = 915 \text{ \AA}$ CuFeO_2 CuO Cu_2O	65.1% $\text{Cu}_{0.29\pm 0.02}\text{Fe}$ 9.7% Fe 9.3% CuFe 14.4% $\text{CuFe}_{0.4\pm 0.02}^*$ 1.4% Cu
300	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ (куб.): $a = 8.370 \text{ \AA}$, $D = 300 \text{ \AA}$ CuFeO_2 CuO	62.0% $\text{Cu}_{0.29\pm 0.06}\text{Fe}$ 13.2% Fe 10.1% CuFe 14.5% $\text{CuFe}_{0.24\pm 0.02}^*$ 0.2% Cu
700	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ (тетр.): $a = b = 5.817 \text{ \AA}$, $c = 8.708 \text{ \AA}$, $D = 460 \text{ \AA}$ Fe_2O_3 CuO	93.6% $\text{Cu}_{0.41\pm 0.02}\text{Fe}$ 3.2% Fe 3.2% Cu
1100	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ (тетр.): $a = b = 5.834 \text{ \AA}$, $c = 8.659 \text{ \AA}$, $D = 620 \text{ \AA}$	97.4% $\text{Cu}_{0.42\pm 0.05}\text{Fe}$ 1.3% Cu 1.3% Fe

* Предположительно, рентгеноаморфные твердые растворы.

ди, которые могут формироваться в восстановительных условиях горения.

Непрокаленный образец. По данным РФА, образец содержит фазу шпинели $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ с кубическим искажением решетки ($a = 8.386 \text{ \AA}$) со

средним размером частиц 915 \AA и примесные медьсодержащие фазы (рис. 3). На рис. 4 приведены кинетические кривые растворения Cu, Fe, а также стехиограммы Cu : Fe и Fe : Cu в зависимости от времени растворения навески пробы. Вре-

**Рис. 1.** Кинетическая кривая растворения Fe образца Fe_3O_4 в потоке кислот при увеличении температуры с 20 до 80°C .

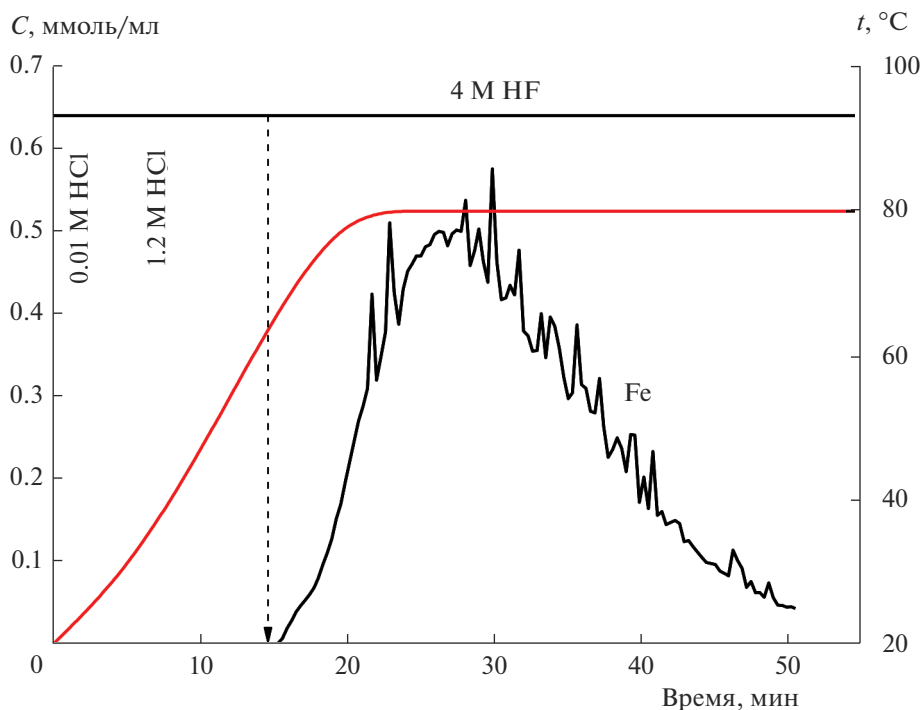


Рис. 2. Кинетическая кривая растворения Fe образца Fe_2O_3 в потоке кислот при увеличении температуры с 20 до 80°C.

менной профиль полученных стехиограмм свидетельствует о гетерофазности образца. Анализ кривых растворения образца в HCl и HF показал присутствие CuFe-фазы, о чем свидетельствует одновременное начало и завершение растворения Cu, Fe. Переменный временной профиль стехиограммы Cu : Fe свидетельствует о пространственно неоднородном распределении меди в оксиде железа $\text{Cu}_{0,29\pm 0,02}\text{Fe}$. В этой формуле приведены средние значения стехиометрических индексов с учетом погрешности метода и неоднородного распределения компонентов по объему. Более высокое соотношение Cu : Fe в начальный период растворения CuFe-фазы в HCl может быть обусловлено обогащением поверхностных слоев этой фазы катионами меди либо формированием высокодисперсных и прочносвязанных с поверхностью CuFe-фазы частиц CuO_x . Принимая во внимание, что основной фазой в исходном продукте горения является смешанная CuFe-фаза со стехиометрией Cu/Fe = 0.29, можно утверждать, что обнаруженная РФА фаза кубической шпинели имеет стехиометрию $\text{Cu}_{0,67}\text{Fe}_{2,33}\text{O}_4$. Такой состав и метод приготовления этих образцов позволяют ожидать наличия восстановленных ионов Fe^{2+} и Cu^+ в структуре шпинели [1]. При этом растворение шпинели наблюдается одновременно с растворением свободного железа (рис. 5). Растворение железа обусловлено жесткими условиями (4 М HF и температура 80°C), что позволяет отнести его к фазе Fe_2O_3 , которая, как уже отмечалось, характеризует-

ся более высокой устойчивостью. Таким образом, формирование феррита меди при послойном горении образца сопровождается параллельным процессом образования фазы Fe_2O_3 , пространственно распределенной в объеме фазы шпинели. Также методом ДР в образце обнаруживаются частицы с катионным составом Cu/Fe = 1, которые предположительно находятся на поверхности фазы шпинели. Обнаружение фазы CuFeO_2 подтверждается и данными РФА. Растворение образца в 0.01 М HCl при 20–50°C соответствует линейному участку на стехиограмме Fe : Cu (Fe : Cu = 0.40 ± 0.02), что свидетельствует о взаимодействии железа и меди с образованием, вероятнее всего, твердого раствора Cu–Fe, предположительно рентгеноаморфной. На рис. 5 представлены трансформированные из кинетических кривых растворения Cu и Fe кинетические кривые растворения обнаруженных фаз.

Образец, прокаленный при 300°C. По данным РФА, образец состоит из фазы шпинели $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ с тетрагональным искажением решетки ($a = 8.370 \text{ \AA}$) со средним размером частиц 300 Å и фаз CuFeO_2 , CuO (рис. 3). Низкотемпературное прокалывание продукта горения при 300°C практически не влияет на кинетику растворения Cu, Fe а также вид стехиограмм Cu : Fe и Fe : Cu. По данным ДР, содержание основной CuFe-фазы со стехиометрией $\text{Cu}_{0,67}\text{Fe}_{2,33}\text{O}_4$ составило 62.0%. Помимо этого, окисление образца при 300°C приводит к уменьшению содержания железа с 0.4 до 0.24 в твердом растворе Cu–Fe (Fe/Cu = $0.24 \pm$

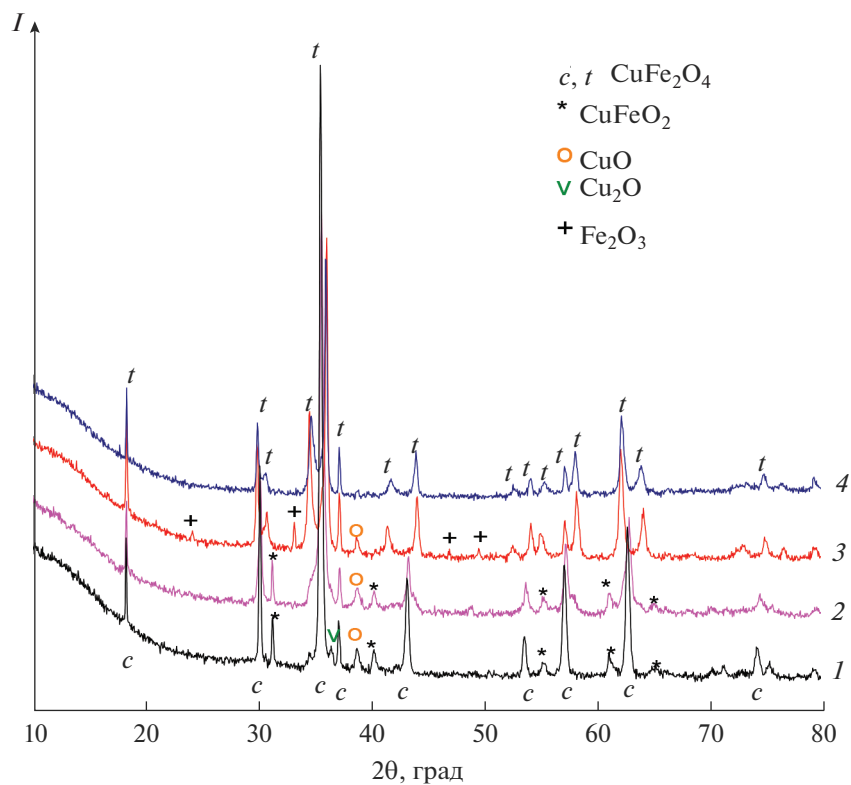


Рис. 3. Дифрактограммы непрокаленного образца и прокаленных при (1), 300 (2), 700 (3) и 1100°C (4).

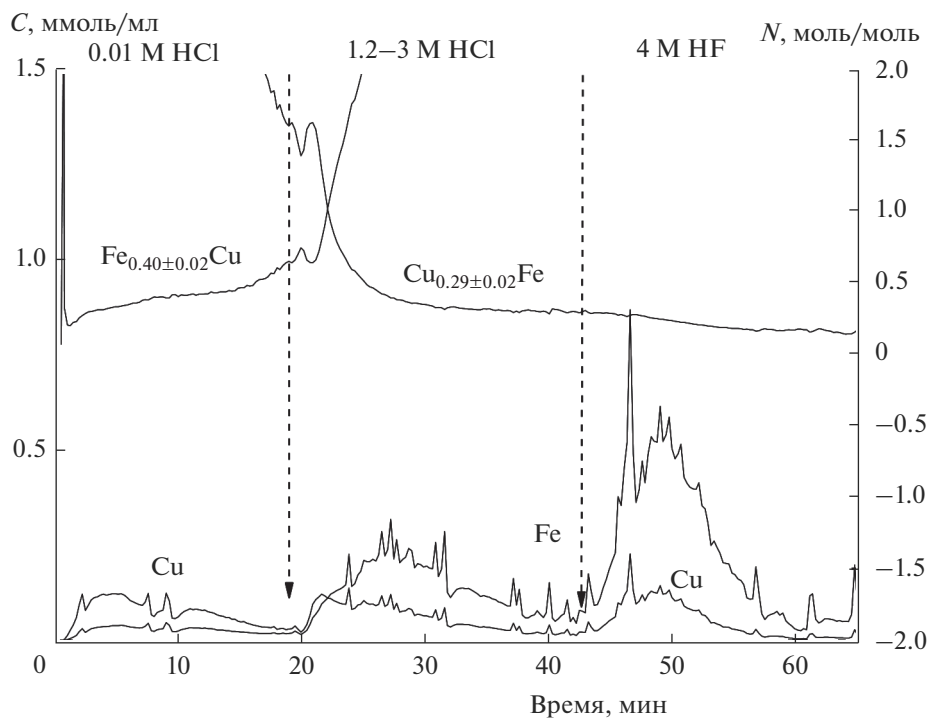


Рис. 4. Кинетические кривые растворения Cu, Fe и стехиограммы Cu : Fe, Fe : Cu непрокаленного образца.

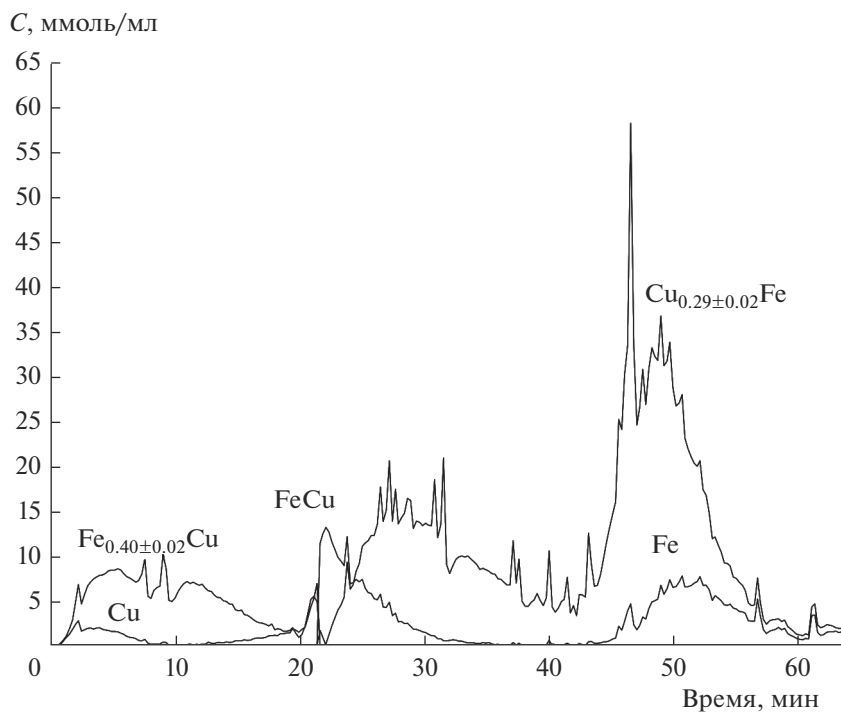


Рис. 5. Кинетические кривые растворения фаз, обнаруженных в составе непрокаленного образца.

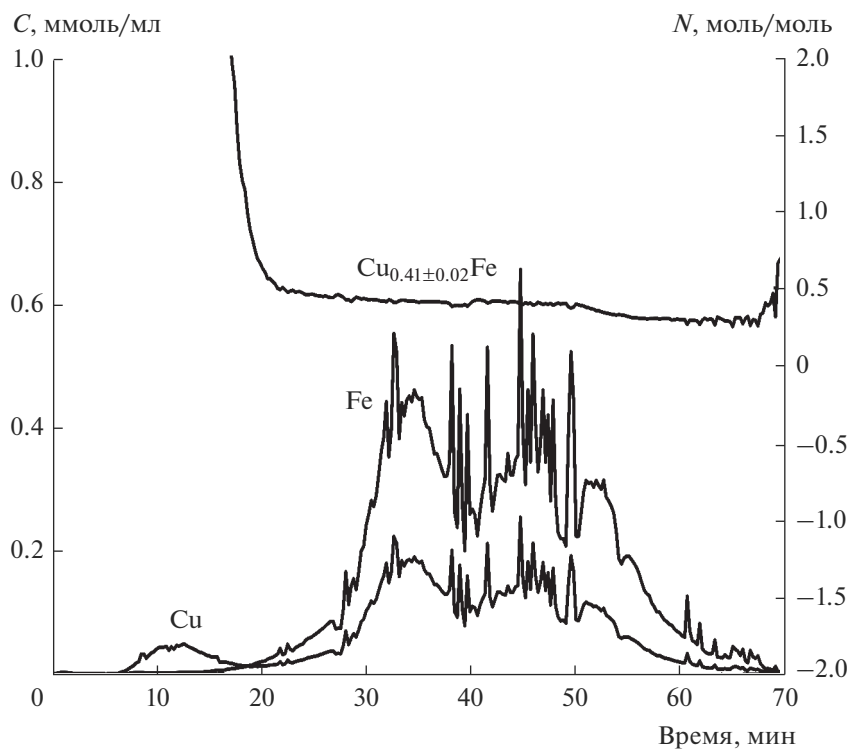


Рис. 6. Кинетические кривые растворения Cu , Fe и стехиограмма $Cu : Fe$ образца, прокаленного при $700^{\circ}C$.

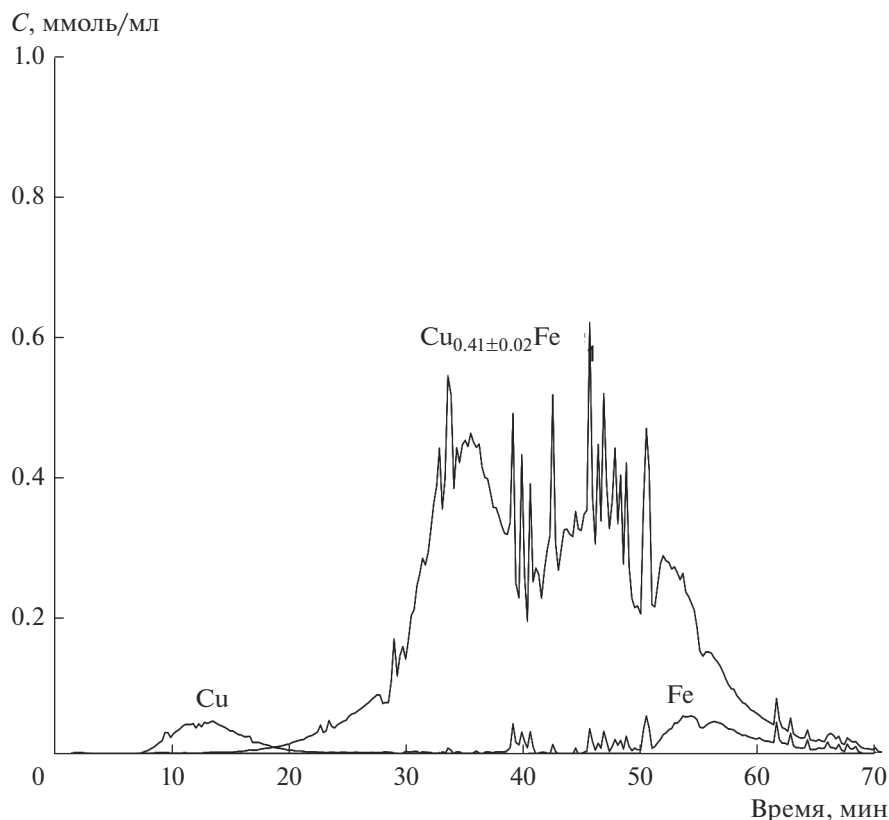


Рис. 7. Кинетические кривые растворения фаз, обнаруженных в составе образца, прокаленного при 700°C.

± 0.02). Одновременно наблюдается увеличение содержания свободного железа (табл. 2).

Образцы, прокаленные при 700 и 1100°C. По данным РФА, эти образцы представляют собой фазу шпинели $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ с тетрагональным искажением решетки: $a = b = 5.817$, $c = 8.708$ Å, средний размер частиц 460 Å в случае 700°C и $a = b = 5.834$, $c = 8.659$ Å, средний размер частиц 620 Å в случае 1100°C (рис. 3). На рис. 6 приведены кинетические кривые растворения меди и железа, а также стехиограмма Cu : Fe в зависимости от времени растворения образца, прокаленного при 700°C. Рассмотрим подробнее эту стехиограмму. В начале растворения временной профиль стехиограммы Cu : Fe стремится к бесконечности, что служит доказательством присутствия на поверхности частиц образца медьсодержащей фазы; далее можно выделить линейный участок с постоянным молярным отношением Cu : Fe = 0.41 ± 0.02 , что свидетельствует об образовании смешанной CuFe-фазы. На конечном этапе растворения образца (50–70 мин) молярное отношение Cu : Fe < 0.41, что указывает на одновременное растворение фаз смешанного оксида и железа. После вычитания вкладов фазы феррита меди с указанным составом из суммарных кинетических кривых растворения меди и железа получили, что в составе катализатора

93.6% составляет фаза $\text{Cu}_{0.41}\text{Fe}$, на поверхности которой содержится 3.2% меди предположительно в виде оксида и 3.2% Fe_2O_3 (рис. 7).

Прокаливание образца при 1100°C приводит к снижению содержания примесных фаз, увеличению содержания основной шпинельной фазы $\text{Cu}_{0.42\pm 0.05}\text{Fe}$ до 97.4% и увеличению содержания меди в структуре шпинели. Результаты ДР хорошо согласуются с данными РФА, а также дополняют их: обнаружена фаза Fe_2O_3 в виде пространственной неоднородности в шпинельной фазе 1.3%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение метода ДР позволило определить стехиометрию смешанного оксида медь–железо, оценить содержание железо- и медьсодержащих примесей, а также, предположительно, твердых растворов на основе CuO с железом. Выявлены особенности пространственного распределения основных и примесных фаз в объеме образцов и на их поверхности. Такие сведения представляют существенный интерес при соотношении состава и структуры образцов с их свойствами как катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390006-0).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Komova O.V., Odegova G.V., Gorlova A.M., Bulavchenko O.A., Pochtar A.A., Netskina O.V., Simagina V.I.* Copper–Iron Mixed Oxide Catalyst Precursors Prepared by Glycine-Nitrate Combustion Method for Ammonia Borane Dehydrogenation Processes // *Int. J. Hydrogen. Energy.* 2019. V. 44. № 44. P. 24277–24291. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.137>
2. *Komova O.V., Simagina V.I., Pochtar A.A., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V., Odegova G.V., Gorlova A.M., Ozerova A.M., Lipatnikova I.L., Tayban E.S., Mukha S.A., Netskina O.V.* Catalytic Behavior of Iron-Containing Cubic Spinel in the Hydrolysis and Hydrothermolysis of Ammonia Borane // *Materials.* 2021. V. 14. № 18. P. 5422. <https://doi.org/10.3390/ma14185422>
3. *Yadav R.S., Kuřitka I., Vilcakova J., Havlica J., Masilko J., Kalina L., Tkacz J., Hajdúchová M., Enev V.* Structural, Dielectric, Electrical and Magnetic Properties of CuFe_2O_4 Nanoparticles Synthesized by Honey Mediated Sol–Gel Combustion Method and Annealing Effect // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. V. 28. № 8. P. 6245–6261. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6305-4>
4. *Güner S., Esir S., Baykal A., Demir A., Bakis Y.* Magneto-Optical Properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles // *Superlattices. Microstruct.* 2014. V. 74. P. 184–197. <https://doi.org/10.1016/j.SPMI.2014.06.021>
5. *Casbeer E., Sharma V.K., Li X.Z.* Synthesis and Photocatalytic Activity of Ferrites under Visible Light: a Review // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 87. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.SEPUR.2011.11.034>
6. *Qin Q., Liu Y., Li X., Sun T., Xu Y.* Enhanced Heterogeneous Fenton-Like Degradation of Methylene Blue by Reduced CuFe_2O_4 // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 1071–1077. <https://doi.org/10.1039/c7ra12488k>
7. *Feng J., Su L., Ma Y., Ren C., Guo Q., Chen X.* CuFe_2O_4 Magnetic Nanoparticles: a Simple and Efficient Catalyst for the Reduction of Nitrophenol // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 221. P. 16–24. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.02.009>
8. *Martins N., Martins L., Amorim C., Amaral V., Pombeiro A.* Solvent-Free Microwave-Induced Oxidation of Alcohols Catalyzed by Ferrite Magnetic Nanoparticles // *Catalysts.* 2017. V. 7 № 7. P. 222. <https://doi.org/10.3390/catal7070222>
9. *Sutka A., Meziniskis G.* Sol-Gel Auto-Combustion Synthesis of Spinel-Type Ferrite Nanomaterials // *Front. Mater. Sci.* 2012. V. 6. P. 128–141.
10. *Симагина В.И., Комова О.В., Одегова Г.В., Нецкина О.В., Булавченко О.А., Почтарь А.А., Кайль Н.Л.* Исследование медь-железо смешанного оксида со структурой кубической шпинели, синтезированного методом горения // *Журн. прикл. химии.* 2019. Т. 92. № 1. С. 24–34. <https://doi.org/10.1134/S0044461819010031>
11. *Почтарь А.А., Малахов В.В.* Стехиографический метод дифференцирующего растворения в исследовании химического состава функциональных материалов // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 4. С. 457–464. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040126>
12. *Почтарь А.А., Малахов В.В.* Новые стехиографические методы определения пространственной неоднородности состава и структуры твердых веществ и материалов // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 7. С. 790–796. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18070217>
13. *Малахов В.В.* Особенности динамического режима дифференцирующего растворения как метода фазового анализа // *Журн. анал. химии.* 2009. Т. 64. № 11. С. 1125–1135.
14. *Малахов В.В., Болдырева Н.Н., Власов А.А., Довлитова Л.С.* Методология и техника стехиографического анализа твердых неорганических веществ и материалов // *Журн. анал. химии.* 2011. Т. 66. № 5. С. 473–479.
15. *Вертушков Г.Н., Авдонин В.Н.* Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам. М.: Недра, 1980. С. 294.