

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 $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 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 $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 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

$t, ^\circ\text{C}$	C, 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 прокаливали 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

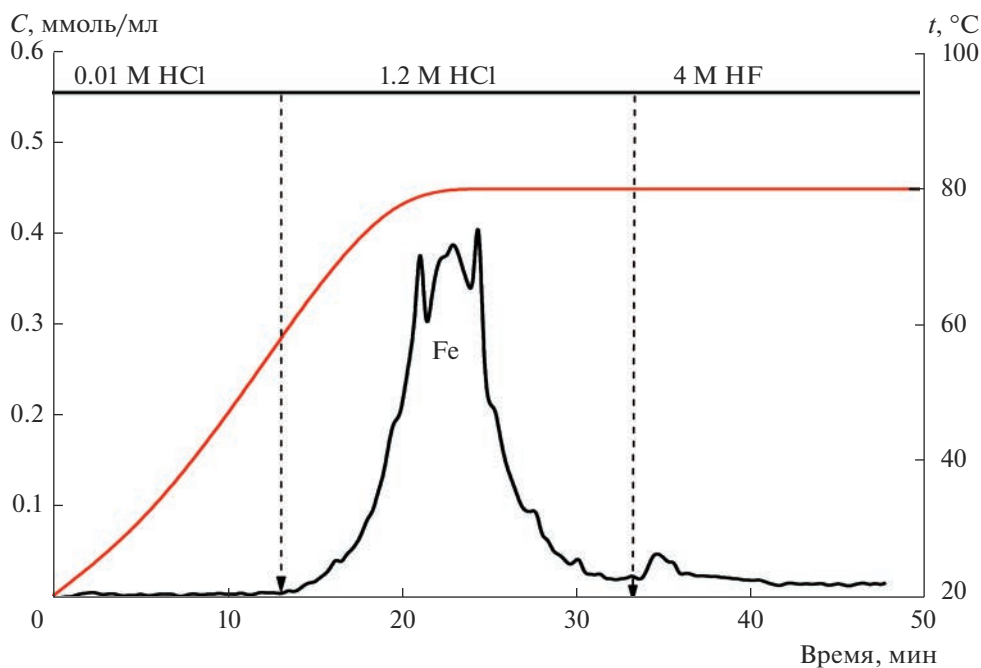
$t, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав	
	РФА	ДР
Непрокаленный	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ (куб.): $a = 8.386 \text{ \AA}$, $D = 915 \text{ \AA}$ CuFeO_2 CuO Cu_2O	65.1% $\text{Cu}_{0.29 \pm 0.02}\text{Fe}$ 9.7% Fe 9.3% CuFe 14.4% $\text{CuFe}_{0.4 \pm 0.02}^*$ 1.4% Cu
300	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ (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 $915 \text{ \AA}$ 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 .

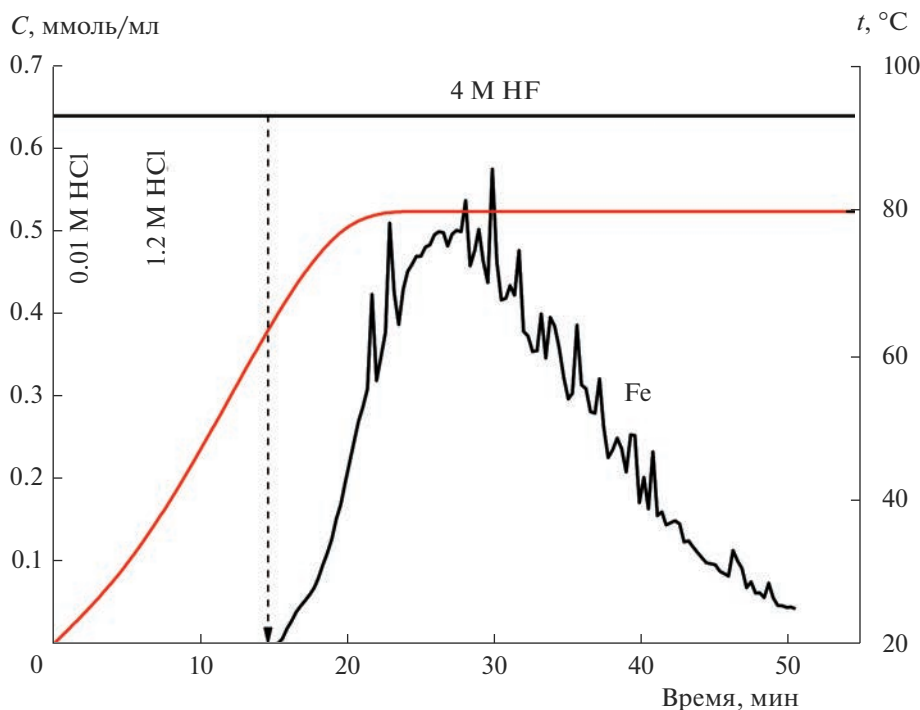


Рис. 2. Кинетическая кривая растворения Fe образца Fe_2O_3 в потоке кислот при увеличении температуры с 20 до 80°C.

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. Большее 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 $\text{Cu/Fe} = 0.29$, 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 $\text{Cu/Fe} = 1$, 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 ($\text{Fe} : \text{Cu} = 0.40 \pm 0.02$), 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 ($\text{Fe/Cu} = 0.24 \pm$

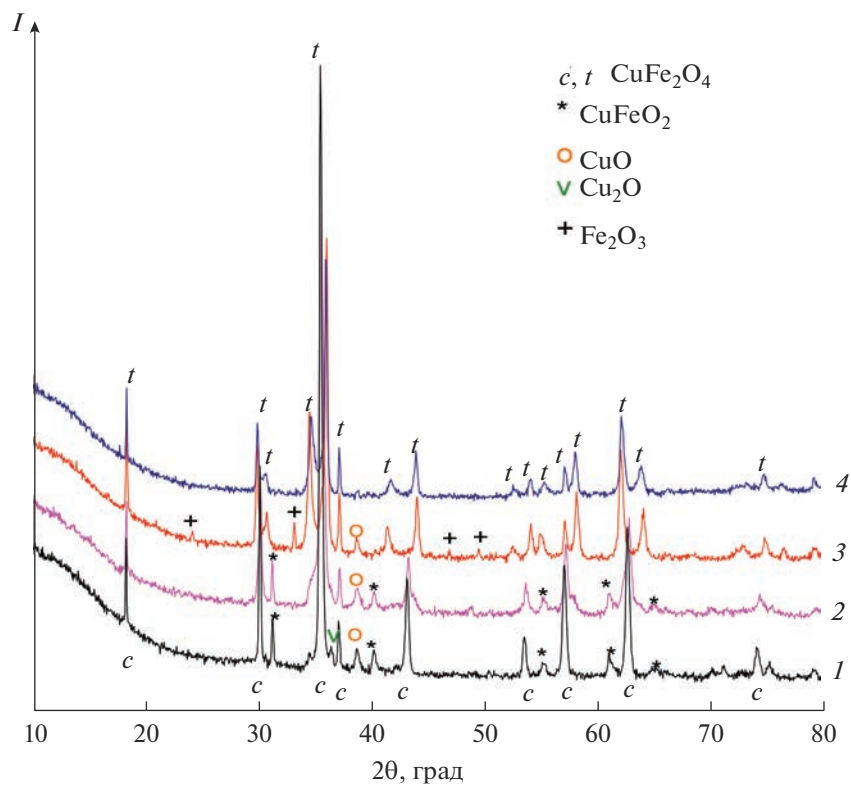


Рис. 3. Дифрактограммы непрокаленного образца и прокаленных при (1), 300 (2), 700 (3) и 1100°C (4).

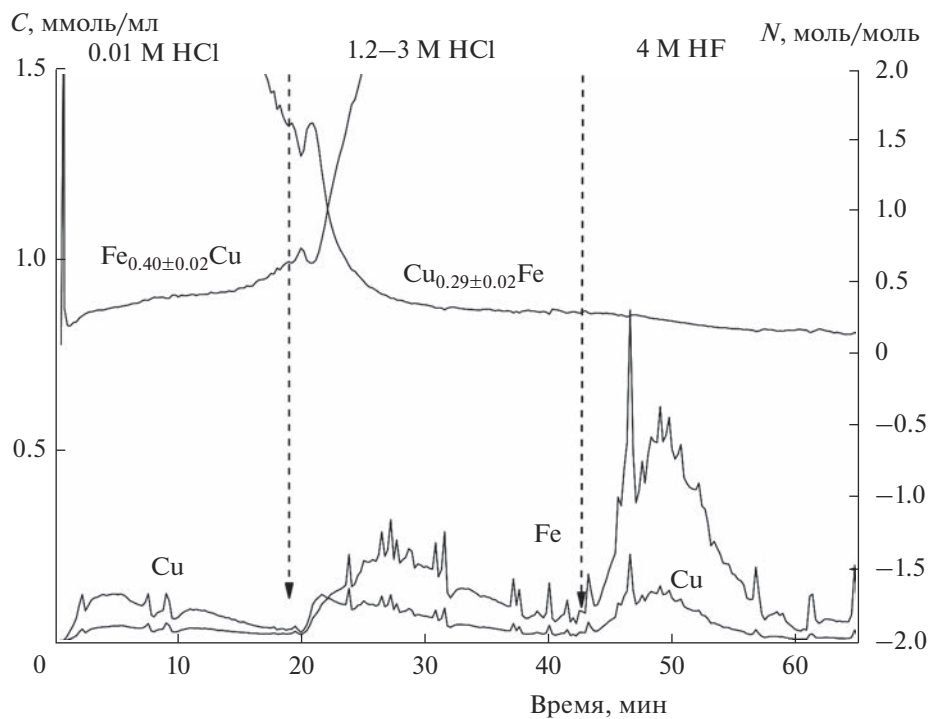


Рис. 4. Кинетические кривые растворения Cu, Fe и стехиограммы Cu : Fe, Fe : Cu непрокаленного образца.

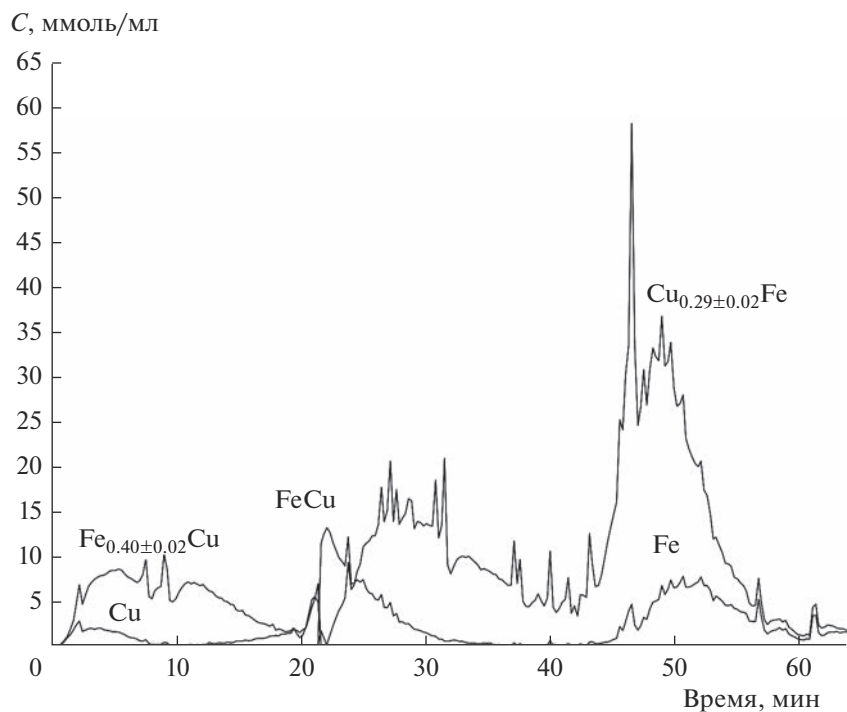


Рис. 5. Кинетические кривые растворения фаз, обнаруженных в составе непрокаленного образца.

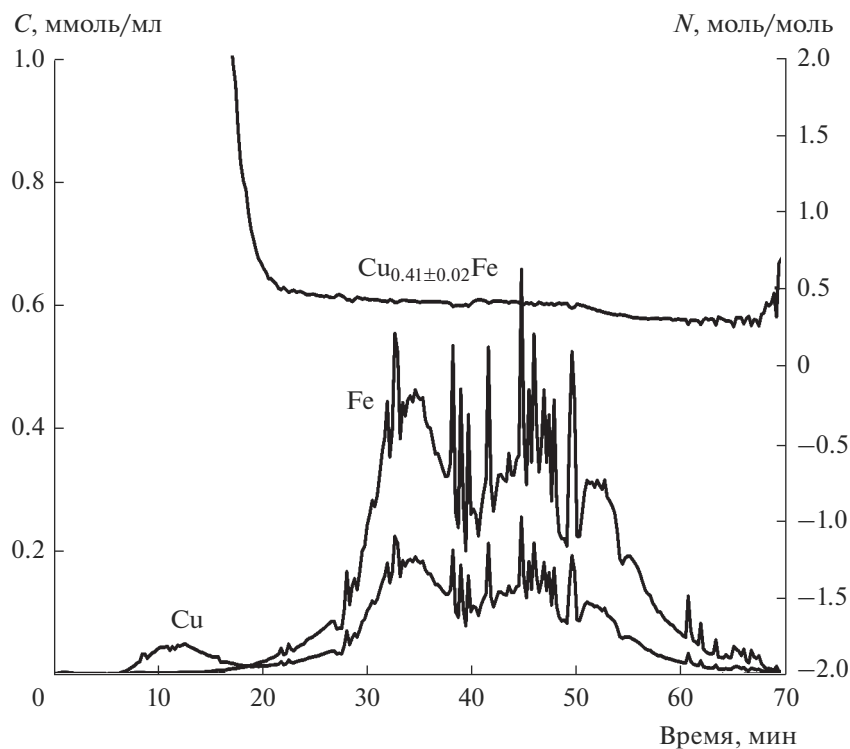


Рис. 6. Кинетические кривые растворения Cu, Fe и стехиограмма Cu : Fe образца, прокаленного при 700°C.

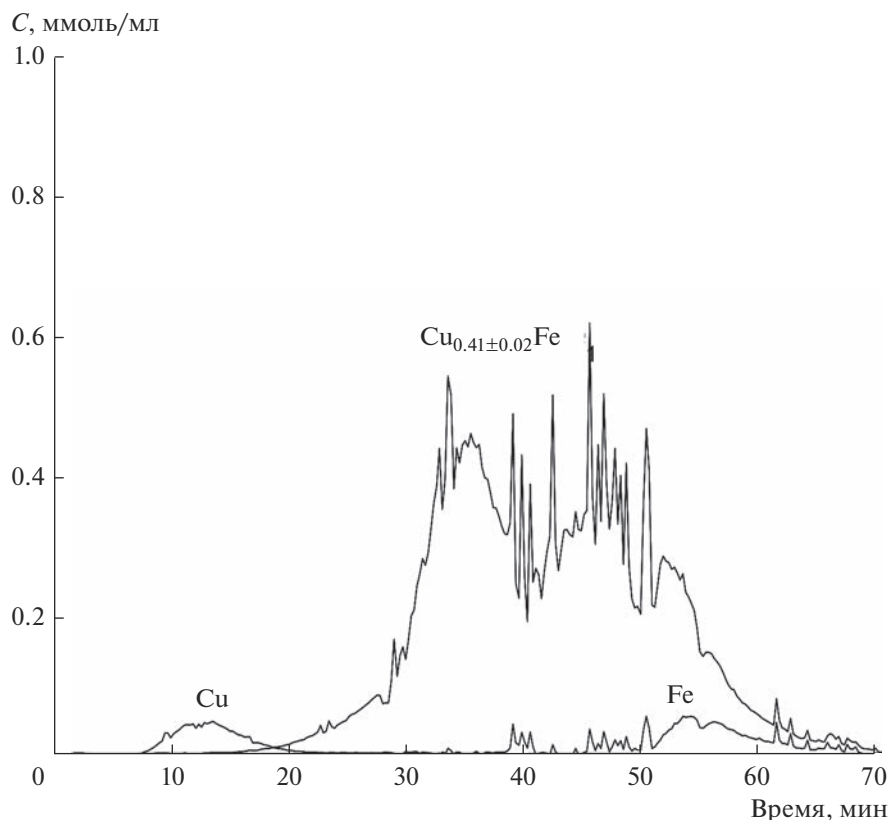


Рис. 7. Кинетические кривые растворения фаз, обнаруженных в составе образца, прокаленного при 700°C.

± 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/S00044461819010031>
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.