

УДК 548.33:538.911:546.02

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФЕРРИТ-ХРОМИТОВ МЕДИ

Л.М. Плясова¹, В.И. Зайковский^{1,2}, Г.Н. Кустова¹, Т.П. Минюкова¹, И.Ю. Молина¹,
Н.В. Штерцер^{1,2}, Т.М. Юрьева¹¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: pls@catalysis.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 27 июня 2014 г.

Комплексом физико-химических методов проведено исследование структурных особенностей и распределения катионов в кристаллографических позициях хромита, феррита меди и совместных хромит-ферритов со структурой шпинели, полученных терморазложением при 600 и 900 °С совместных гидроксосоединений меди, железа и хрома состава $\text{Cu}^{2+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Cr}^{3+}) = 1/2$ и различным соотношением $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Показано, что образующиеся фазы шпинельной структуры существуют в двух модификациях — кубической и тетрагональной в зависимости от соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Проанализирована кристаллографическая связь между кубической и тетрагонально-искаженной фазами шпинели. Распределение катионов по кристаллографическим позициям, характер и степень тетрагонального искажения шпинели Cu—Fe—Cr зависит от отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$: при соотношении $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+} > 1$ отношение параметров элементарной ячейки $c^*/a^* > 1$, при $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+} < 1$ отношение $c^*/a^* < 1$, при $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+} = 1$ шпинель является кубической независимо от температуры термообработки. Координация ионов меди кислородом в структуре шпинели существенно влияет на каталитические свойства образцов в реакции низкотемпературной паровой конверсии CO.

DOI: 10.15372/JSC20150405

Ключевые слова: Cu—Fe—Cr шпинель, распределение катионов в структуре шпинели, структурный переход в шпинели, паровая конверсия CO.

ВВЕДЕНИЕ

Совместные оксиды Cu—Fe—Cr привлекают внимание не только своими магнитными свойствами, но также разнообразными окислительно-восстановительными, в том числе каталитическими свойствами [1]. Разнообразие свойств оксидов является следствием сочетания в пределах одной структуры (шпинели) ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} , проявляющих явно выраженные конкурирующие предпочтения к различным конфигурациям ближайшего окружения ионами кислорода.

Известно, что хромит меди является нормальной шпинелью, для которой характерно размещение ионов меди в тетраэдрических кристаллографических позициях шпинели независимо от полиморфной модификации [2, 3]. Полиморфный переход тетрагональной структуры шпинели (пр. гр. $I4_1/amd$, $a = 6,0336 \text{ \AA}$, $c = 7,782 \text{ \AA}$ [4]) в кубическую (пр. гр. $Fd3m$, $a = 8,344 \text{ \AA}$ [5]) происходит при $\sim 560 \text{ }^\circ\text{C}$ вследствие разориентации тетраэдров $[\text{CuO}_4]$ за счет теплового движения [6]. В работе [7] дифрактограмма хромита меди проиндцирована в рамках тетрагонально-

искаженной кубической структуры шпинели с параметрами ячейки $a^* = 8,537 \text{ \AA}$, $c^* = 7,782 \text{ \AA}$. Феррит меди также существует в двух модификациях — кубической [8] и тетрагонально-искаженной [9] структуры шпинели. Температура полиморфного перехода по литературным данным составляет ~ 460 [10] и $480 \text{ }^\circ\text{C}$ [11]. Для феррита меди методом прецизионной нейтронографии [10] показано, что CuFe_2O_4 — обращенная шпинель независимо от полиморфной модификации.

В литературе отсутствуют данные о влиянии соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ на степень обращенности феррит-хромитов меди со структурой шпинели и характер искажения структуры.

В настоящей работе исследуются структурные особенности оксидов Cu—Fe—Cr шпинельной структуры с различным отношением $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$, полученных терморазложением совместных гидроксосоединений. Продемонстрирована зависимость каталитических свойств в отношении реакции паровой конверсии монооксида углерода от структурных параметров. Результаты исследования каталитических свойств более детально изложены в отдельной статье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы получали термообработкой совместных гидроксосоединений, приготовленных методом соосаждения компонентов из 10%-х водных растворов азотнокислых солей при постоянных значениях pH и температуры. В случае хромита меди для обеспечения полноты взаимодействия ионов меди с ионами хрома содержание хрома увеличено на $\sim 5\%$. Термообработку проводили на воздухе при $600\text{—}650 \text{ }^\circ\text{C}$ и при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Охлаждение до комнатной температуры проходило со скоростью $2\text{—}3$ град./мин. Химический анализ состава полученных образцов выполнен методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС). В табл. 1 приведены шифры и химический состав образцов. Прокаленные образцы представляли собой нанодисперсные порошки.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) дегидратации образцов проводили на установке термического анализа Netzsch STA-409 в токе аргона при скорости повышения температуры 10 K/мин .

Рентгенодифракционные исследования выполнены на дифрактометре D-8 (Bruker) в CuK_α -излучении (графитовый монохроматор на отраженном пучке). Съёмки проведены методом сканирования по точкам, с шагом $0,02\text{—}0,05^\circ 2\theta$ и временем накопления 5 с в точке. Точность измерения углов $\Delta\theta = 0,01\text{—}0,02^\circ$, межплоскостных расстояний — $\Delta d \sim 10^{-3} \text{ \AA}$.

Электронно-микроскопическое исследование высокого разрешения (ЭМВР) образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL) (разрешение $0,14 \text{ нм}$, ускоряющее напряжение 200 кВ). Для определения концентрации соответствующих элементов и их соотношения использовали локальный энерго-дисперсионный рентгеновский микроанализ (EDX-анализ). Образцы для исследований были нанесены на Al сетку.

Инфракрасные спектры поглощения записаны на Фурье-спектрометре Bomem MB-102 в области $250\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$, на спектрометре Bruker — в области $100\text{—}300 \text{ см}^{-1}$. Образцы для съёмки готовили методом прессования в CsI и полиэтилене соответственно.

Т а б л и ц а 1

Шифры, химический состав образцов и положения эффектов по данным ДТА

Образец	Химический состав, ат.%			Область эндотермического эффекта, $^\circ\text{C}$	Область экзотермического эффекта, $^\circ\text{C}$
	Cu	Fe	Cr		
CuCr_2	30	0	70	95—300	600—660
$\text{Cu Fe}_{0,25}\text{Cr}_{1,75}$	34	8	58	95—430	540—670
$\text{CuFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}$	34	33	33	100—400	500—590
$\text{CuFe}_{1,75}\text{Cr}_{0,25}$	34	58	8	95—330	480—540
CuFe_2	33	67	0	100—300	420—480

Каталитические свойства в отношении реакции паровой конверсии СО исследовали на катализаторах CuFeCr, прокаленных при $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$, в проточной лабораторной установке с газохроматографическим анализом реагентов. Реакцию проводили при давлении 1 атм, используя исходную рабочую смесь состава $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2 = 8:42:50$. Константы скорости реакции определяли для катализаторов, достигших стационарной активности (после 25 ч непрерывной работы). Значения кажущейся энергии активации реакции получены в области температур $150\text{—}210\text{ }^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование гидроксосоединений. Типичный вид термических кривых дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) представлен на рис. 1 для сухого образца $\text{CuFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}$. В табл. 1 приведены области температур, в которых происходят превращения гидроксосоединений. В области $95\text{—}430\text{ }^\circ\text{C}$ на кривых ДСК наблюдаются эндотермические эффекты, характеризующие удаление слабосвязанной и адсорбированной воды, потеря массы по кривым ДТГ составляет $15\text{—}25\%$. В области $420\text{—}670\text{ }^\circ\text{C}$ на кривых ДСК наблюдаются слабые экзотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы $1\text{—}5\text{ мас.}\%$. Положения эффектов ДСК и данные РФА дают основание полагать, что разложение гидроксосоединений сопровождается кристаллизацией оксидов шпинельной структуры.

Все сухие образцы независимо от соотношения компонентов имеют схожие дифракционные картины. Для примера на рис. 2 приведены дифрактограмма (1), на рис. 3 — микрография образца $\text{CuFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}$. На дифрактограмме сухих образцов имеется два гало с максимумами в области $\sim 35,0\text{—}35,2$ и $62,1\text{—}62,3^\circ 2\theta$, которые, согласно [12, 13], можно отнести к двум рефлексам — 002 ($d_{\text{cp}} = 2,540\text{ \AA}$) и 110 ($d_{\text{cp}} = 1,483\text{ \AA}$), характеризующим двухслойную гексагональную плотнейшую упаковку анионов (ГПУ), в которой катионы распределены в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях случайным образом. Определенные из этих рефлексов параметры гексагональной ячейки составляют $a = 3,006$ и $c = 5,08\text{ \AA}$. Отношение $c/a = 1,69$, что существенно отличается от такового для идеальной ГПУ ($c/a = 1,63$ [14]). Это может быть следствием разупорядочения плотнейшей упаковки за счет наличия разных анионов (O^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^-). На рис. 2 (2) приведена теоретически рассчитанная [15] модельная дифрактограмма. Как видно, экспериментальная дифрактограмма хорошо совпадает с расчетной.

Методом ЭМВР для сухих образцов наблюдаются частицы размером $10\text{—}20\text{ нм}$ (см. рис. 3, а), состоящие из разупорядоченных наноразмерных слоистых блоков (размером $<2\text{ нм}$), которые видны при высоком разрешении (см. рис. 3, б). В межблочные границы могут

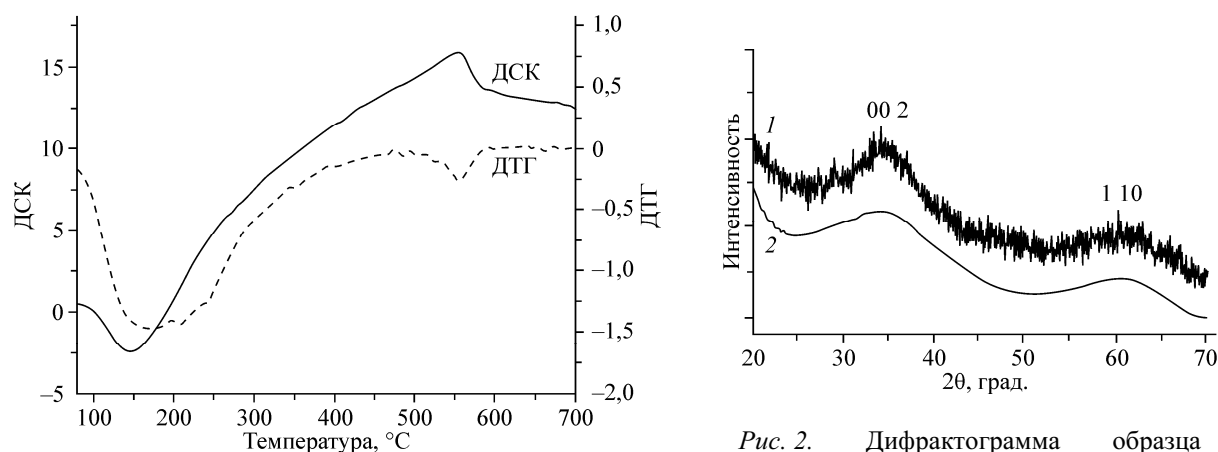


Рис. 1. Термические кривые сухого образца $\text{CuFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}$. Съемка в аргоне, скорость подъема температуры $10^\circ/\text{мин}$

Рис. 2. Дифрактограмма образца $\text{CuFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}\text{O}_4$ сухого (1) и результат моделирования (пр. гр. № 194, $P6_3/mmc$, $a = 3,00\text{ \AA}$, $c = 5,10\text{ \AA}$) (2)

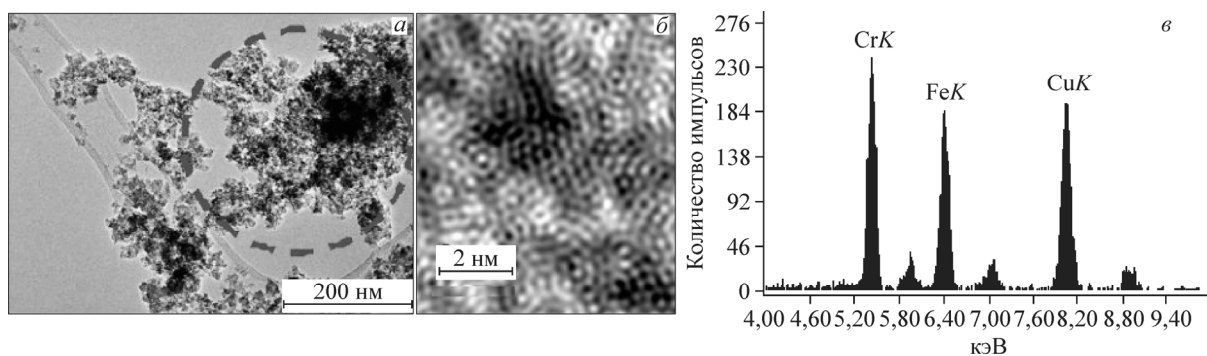


Рис. 3. Микрографии образца $\text{CuFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}\text{O}_4$ сухого (а, б) и результаты EDX-анализа (в)

входить H_2O и группы CO_3^{2-} и OH^- . Средний элементный состав, по данным EDX (см. рис. 3, в), соответствует заложенному катионному составу.

Из полученных данных следует, что сухие образцы представляют собой совместные гидроксосоединения, имеющие двухслойную гексагональную упаковку анионов со случайным распределением катионов. Разложение гидроксосоединений с образованием совместных оксидов происходит при температуре 400—630 °С и сопровождается кристаллизацией фазы шпинели.

Исследование оксидных фаз со структурой шпинели. Методом ИК спектроскопии исследовали образцы, прокаленные на воздухе при температурах 600 и 900 °С (выше температуры кристаллизации шпинельной фазы). На рис. 4 приведены спектры образцов CuFe_2 (1), CuFeCr (2) и CuCr_2 (3), прокаленных при 600 °С (а) и 900 °С (б). Согласно данным [16, 17], полученные ИК спектры соответствуют соединениям со структурой шпинели.

ИК спектр образца CuCr_2 , прокаленного при 600 °С, соответствует тетрагонально-искаженной медно-хромовой шпинели [18]. Полосы поглощения (п.п.) 621, 607, 557, 523 cm^{-1} относятся к колебаниям октаэдрической группы CrO_6 ; п.п. 371 cm^{-1} связана со смешанными колебаниями октаэдрической CrO_6 и тетраэдрической CuO_4 групп. Полосы поглощения 191, 125 cm^{-1} характеризуют колебания тетраэдрической группы CuO_4 [19].

Для образца CuFe_2 , прокаленного при 600 °С (см. рис. 4, а, 1) и 900 °С (см. рис. 4, б, 1), согласно [17], п.п. в области 582 cm^{-1} в спектре образцов CuFe_2 относится к валентным модам октаэдрических и тетраэдрических положений катионов; п.п. в области 400 cm^{-1} — к валентным

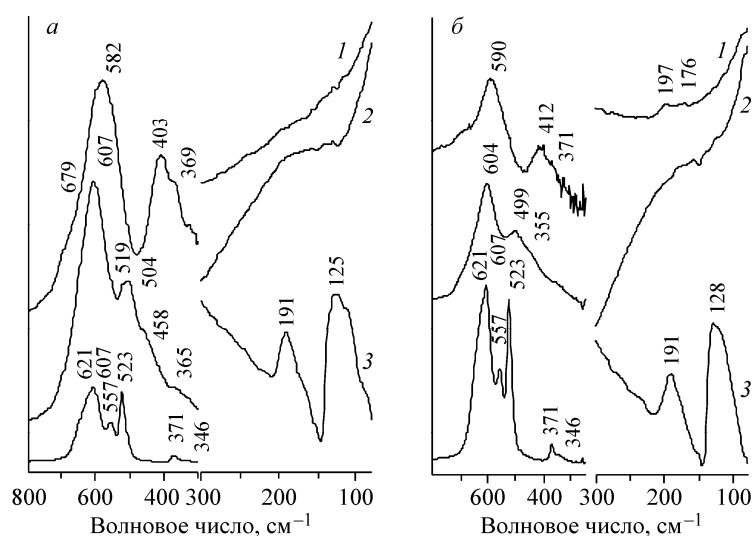


Рис. 4. ИК спектры образцов, прогретых при 600 °С (а) и 900 °С (б): CuFe_2 (1), $\text{CuFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}$ (2), CuCr_2 (3)

модам октаэдрических положений. Полоса поглощения октаэдра расщеплена: $403, 369 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 4, *a, 1* и 4, *б, 1*), следовательно, в этой позиции находятся катионы разных сортов [20] — в нашем случае катионы меди и железа. В области 200 см^{-1} , где должно наблюдаться поглощение, связанное с колебаниями тетраэдрической группы, полосы поглощения отсутствуют. В ИК спектре образца CuFe_2 , прокаленного при 900°C (см. рис. 4, *б, 1*), наблюдается: п.п. 590 см^{-1} , относящаяся, как отмечалось выше, к колебаниям октаэдрической и тетраэдрической групп, расщепленная п.п. октаэдрической группы 412 см^{-1} свидетельствует о присутствии разных катионов в октаэдрической позиции, и п.п. $197, 178 \text{ см}^{-1}$, связанные с колебаниями тетраэдрической группы. Следовательно, образец CuFe_2 , прогретый при 600°C и 900°C представляет собой феррит меди со структурой обращенной шпинели. Проявление после 900°C полос, связанных с колебаниями катионов в тетраэдрических позициях, свидетельствует о том, что повышение температуры термообработки обеспечивает более высокую организованность структуры.

ИК спектры образца $\text{CuFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}$ (см. рис. 4, 2) характеризуют совместную шпинель, в октаэдрической позиции которой находятся разные катионы, поскольку п.п. октаэдра расщеплена ($519, 504, 458 \text{ см}^{-1}$). В спектре в области $100\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ присутствуют широкие п.п. $191, 125 \text{ см}^{-1}$, характеризующие колебания тетраэдрической группы CuO_4 , которые были явно выражены в спектре CuCr_2O_4 (см. рис. 4, 3). Уширение этих полос в спектре образца $\text{CuFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}$ может указывать на понижение содержания тетраэдрических групп CuO_4 , т.е. на размещение части ионов меди в октаэдрических позициях. В ИК спектрах $\text{CuFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}$ (см. рис. 4, 2) расщепленная п.п. октаэдрической группы 412 см^{-1} свидетельствует о присутствии разных катионов в октаэдрических позициях.

Таким образом, по данным ИКС исследованные образцы после прогрева при 900°C и охлаждения до комнатной температуры имеют следующие структуры: CuCr_2O_4 — нормальная тетрагонально-искаженная шпинель; CuFe_2O_4 — обращенная тетрагонально-искаженная шпинель; $\text{CuFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}\text{O}_4$ — частично обращенная шпинель.

Рентгенодифракционные исследования проводили для образцов, прокаленных при 600 и 900°C . Результаты представлены на рис. 5 и в табл. 2.

Из рис. 5 и табл. 2 видны структурные изменения, которые происходят в образцах по мере изменения соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. При соотношении $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+} = 1$ образуется кубическая шпинель с параметром $a^* = 8,342 \text{ \AA}$, а при отклонении соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ от 1 шпинель становится тетрагонально-искаженной. Можно ожидать, что в образцах, в которых $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+} \neq 1$, про-

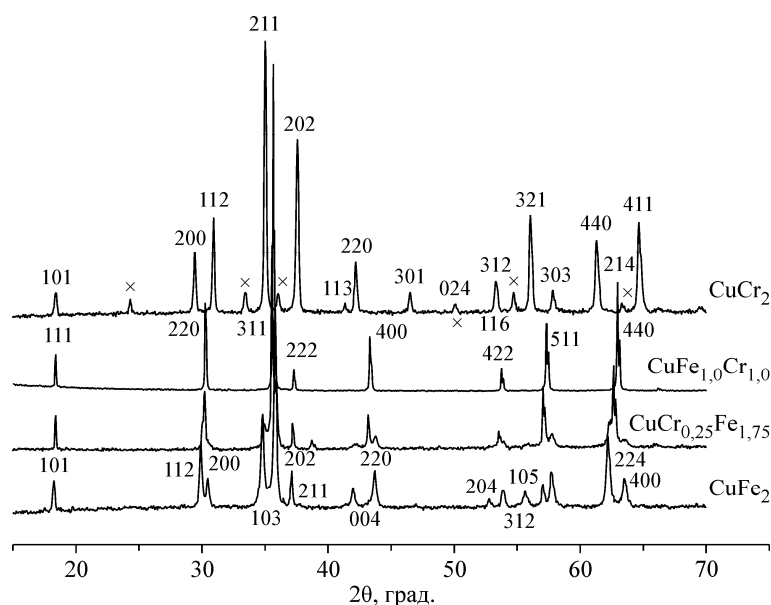


Рис. 5. Дифрактограммы образцов, прокаленных при 900°C , \times — $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Фазовый состав, пространственная группа (пр. гр.), параметры решетки шпинели (a и c , Å), дисперсность образцов (D , Å), прокаленных при 600 и 900 °С

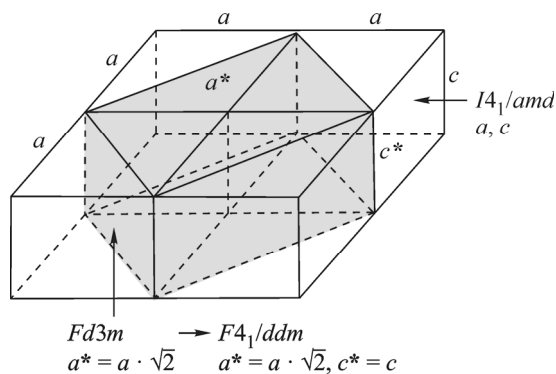
Образец	600 °С	900 °С
CuCr ₂	CuCr ₂ O ₄ (тетр.) + Cr ₂ O ₃ (~5 %) <i>F</i> 4 ₁ / <i>ddm</i> $a^* = 8,532$, $c^* = 7,786$, $c^*/a^* = 0,913$ $D > 1000$	CuCr ₂ O ₄ (тетр.) + Cr ₂ O ₃ (~5 %) <i>F</i> 4 ₁ / <i>ddm</i> $a^* = 8,452$, $c^* = 7,787$, $c^*/a^* = 0,921$ $D > 1000$
CuCr _{1,75} Fe _{0,25}	Шпинель (тетр.) <i>F</i> 4 ₁ / <i>ddm</i> $a^* = 8,516$, $c^* = 7,884$, $c^*/a^* = 0,926$ $D \sim 550$	Шпинель (тетр.) <i>F</i> 4 ₁ / <i>ddm</i> $a^* = 8,501$, $c^* = 7,884$, $c^*/a^* = 0,927$ $D > 1000$
CuCr ₁ Fe ₁	Шпинель (куб.) <i>F</i> d3 <i>m</i> (227) $a^* = 8,340$, $c^*/a^* = 1$ $D \sim 290$	Шпинель (куб.) <i>F</i> d3 <i>m</i> (227) $a^* = 8,342$, $c^*/a^* = 1$ $D > 1000$
CuCr _{0,25} Fe _{1,75}	Шпинель (куб.) + сл. CuO <i>F</i> d3 <i>m</i> (227) $a^* = 8,397$, $c^*/a^* = 1$ $D \sim 180$	Шпинель (куб.) (80,0 %) <i>F</i> d3 <i>m</i> (227), a^* (куб.) = 8,394, D (куб.) > 1000 Å + Шпинель (тетр.) (20 %) + сл. CuO <i>F</i> 4 ₁ / <i>ddm</i> a^* (тетр.) = 8,289, c^* (тетр.) = 8,610, $c^*/a^* = 1,039$ D (тетр.) ~ 580
CuFe ₂	CuFe ₂ O ₄ (куб.) + сл. CuO <i>F</i> d3 <i>m</i> (227) $a^* = 8,384$ $D \sim 90$	CuFe ₂ O ₄ (тетр.) <i>F</i> 4 ₁ / <i>ddm</i> $a^* = 8,280$, $c^* = 8,610$, $c^*/a^* = 1,04$ $D \sim 900$

каленных при 600 °С и охлажденных до комнатной температуры, методом РФА будут наблюдаться шпинели тетрагонально-искаженные с $c^*/a^* \neq 1$. Однако, как видно из табл. 2, тетрагонально искажены структуры только шпинелей с $Fe^{3+}/Cr^{3+} < 1$, а шпинели с $Fe^{3+}/Cr^{3+} > 1$ имеют кубическую структуру, т.е. находятся в метастабильном состоянии. Отметим, что эти шпинели, охлажденные после прогревания при 900 °С, тетрагонально искажены.

Необычный результат получен для образца состава CuCr_{0,25}Fe_{1,75}O₄ (см. табл. 2), прогретого при 900 °С: наблюдаются шпинели в двух модификациях — в кубической с $a^* = 8,394$ Å и тетрагонально-искаженной с $c^*/a^* = 1,039$. Результаты повторного приготовления и исследования образцов состава CuFe_{1,0}Cr_{1,0}O₄ и CuFe_{1,75}Cr_{0,25}O₄, прогретых при 600 °С, подтвердили данные, представленные в табл. 2. Полученные результаты свидетельствуют о влиянии режима охлаждения на наблюдаемую модификацию шпинели: охлаждение в настоящей работе в выбранном режиме обеспечивает структурную перестройку для шпинелей с $Fe^{3+}/Cr^{3+} < 1$, а для образцов с отношением $Fe^{3+}/Cr^{3+} > 1$ необходимо уменьшить скорость охлаждения, чтобы обеспечить переход в равновесное состояние. При $Fe^{3+}/Cr^{3+} = 1$ шпинель имеет кубическую структуру независимо от температуры и скорости охлаждения.

Рассмотрение структуры остальных образцов, прокаленных при 600 и 900 °С, необходимо проводить в рамках кубической тетрагонально-искаженной шпинели, как сделано в работе [10] для феррита меди. На рис. 6 показана связь стандартной элементарной тетрагональной ячейки пространственной группы №141 — *I*4₁/*amd*, нестандартной *F*4₁/*ddm* и кубической *F*d3*m*.

Рис. 6. Связь элементарных ячеек кубической шпинели ($Fd\bar{3}m$) с параметром э.я. a^* , тетрагонально искаженной ($F4_1ddm$) с параметрами э.я. a^* и c^* и тетрагональной шпинели в кристаллографически правильной установке $I4_1/amd$ с параметрами э.я. a и c



Как известно [14], кубическая шпинель имеет в основе 32 аниона, формирующих гранецентрированный куб, в котором катионы занимают 16 октаэдрических позиций (16d) и 8 тетраэдрических позиций (8a). Кубические шпинели характеризуются пространственной группой № 227 — $Fd\bar{3}m$ и параметром решетки a^* , одинаковым по всем трем осям x, y, z . При тетрагональном искажении один из параметров становится отличным от a^* , решетка становится тетрагонально-искаженной с параметрами решетки a^* и c^* и описывается нестандартной пр. гр. $F4_1/ddm$ тетрагональной сингонии, где $a^* = a \cdot \sqrt{2}$ и $c^* = c$ (см. рис. 6). Отношение $c^*/a^* = \gamma$ характеризует степень тетрагонального искажения. Такая ячейка нестандартная, так как можно выбрать элементарную ячейку с меньшим объемом и обычно для описания тетрагональной фазы используют пространственную группу № 141 — $I4_1/amd$.

Отношение параметров решетки тетрагонально-искаженных шпинелей изменяется от 1,04 для CuFe_2O_4 до 0,92 для CuCr_2O_4 . Согласно [10], отношение $c^*/a^* > 1$ считается надежным признаком присутствия ионов меди преимущественно в октаэдрических позициях, $c^*/a^* < 1$ — в тетраэдрических позициях. Для прокаленных при 900 °С и охлажденных до комнатной температуры образцов совместных шпинелей при частичной замене ионов железа ионами хрома и ионов хрома ионами железа тетрагональное искажение уменьшается, и для состава $\text{CuFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}\text{O}_4$ отношение c^*/a^* становится равным 1. Следовательно, в совместных шпинелях по мере замены ионов железа ионами хрома уменьшается количество ионов меди в октаэдрических позициях и по мере замены ионов хрома ионами железа уменьшается количество ионов меди в тетраэдрических позициях. Надо полагать, что в $\text{CuFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}\text{O}_4$ имеет место равное размещение ионов меди в тетраэдрических и октаэдрических позициях. В табл. 3 приведены расчетные данные о распределении катионов Cu, Fe, Cr по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям.

Анализ межатомных расстояний в полиэдрах, проведенный в [10], показал, что если в кубической фазе межатомные расстояния в тетраэдрах $(\text{AO})_4$ и октаэдрах $(\text{BO})_6$ одинаковы, то в тетрагональной фазе происходит некоторое сжатие кислородных тетраэдров, а октаэдры вытягиваются вдоль тетрагональной оси и сжимаются в перпендикулярной плоскости. Вследствие этого происходит тетрагональное искажение структуры.

Т а б л и ц а 3

Распределение катионов по структурным позициям шпинели и величина энергии активации реакции паровой конверсии CO для шпинелей Cu—Fe—Cr (150—210 °С)

Образец	Тетраэдры (8b)	Октаэдры (16d)	E_a , ккал/моль
CuCr_2	8Cu	16Cr + 0Cu	8
$\text{CuCr}_{1,75}\text{Fe}_{0,25}$	7Cu + 1Fe	14Cr + 1Fe + 1Cu	9
CuCr_1Fe_1	4Cu + 4Fe	8Cr + 4Fe + 4Cu	10
$\text{CuCr}_{0,75}\text{Fe}_{1,25}$	3Cu + 5Fe	6Cr + 5Fe + 5Cu	12
$\text{CuCr}_{0,25}\text{Fe}_{1,75}$	1Cu + 7Fe	2Cr + 7Fe + 7Cu	19
CuFe_2	0Cu + 8Fe	8Fe + 8Cu	24

Аналогично, можно рассмотреть степень тетрагональности в ряду образцов при изменении соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. В табл. 2 приведены параметры ячейки феррит-хромитов в нестандартной $F4_1/d\bar{d}m$ установке и степень тетрагонального искажения $c^*/a^* = \gamma$. Для образца $\text{CuFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}\text{O}_4$ $\gamma = 1$, т.е. при данном химическом составе шпинель кубическая. В ней из $16d$ октаэдрических мест 8 занято ионами Cr^{3+} , имеющими высокую энергию предпочтения к октаэдрической координации ионами кислорода, а $8a$ мест — ионами (Cu^{2+} и Fe^{3+}), т.е., по-видимому, при данном соотношении катионов все ионы меди не могут перейти в октаэдрические позиции, а только их часть (но не более половины). В табл. 3 показано расчетное распределение катионов при изменении соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Необходимо отметить, что эти рассмотрения находятся в согласии с результатами ИКС исследования.

Сопоставление распределения катионов меди с величиной энергии активации реакции паровой конверсии СО показывает, что координация катионов меди в хромит-феррите меди оказывает существенное влияние на энергетические характеристики активной формы меди. В области активности медных центров (при температуре 150—210 °С [1]) кажущаяся энергия активации реакции возрастает с 8 до 24 ккал/моль по мере увеличения содержания ионов меди в октаэдрической кислородной координации в структуре шпинели.

ВЫВОДЫ

Комплексом физико-химических методов проведено исследование структурных особенностей и распределения катионов в кристаллографических позициях хромита, феррита меди и совместных хромит-ферритов со структурой шпинели, полученных терморазложением при 600 и 900 °С совместных гидроксосоединений меди, железа и хрома состава $\text{Cu}^{2+} : (\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}) = 1:2$ и различным соотношением $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Показано, что образующиеся фазы шпинельной структуры существуют в двух модификациях — кубической и тетрагональной. Распределение катионов по кристаллографическим позициям, характер и степень тетрагонального искажения шпинели CuFeCr зависит от состава образцов: при соотношении $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+} > 1$ отношение параметров элементарной ячейки $c^*/a^* > 1$, при $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+} < 1$ отношение $c^*/a^* < 1$, при $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+} = 1$ шпинель является кубической независимо от температуры термообработки. Проанализирована кристаллографическая связь между кубической и тетрагонально-искаженной фазами шпинели. Проведен кристаллохимический анализ распределения катионов Cu^{2+} по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям в зависимости от соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Координация ионов меди кислородом в структуре шпинели существенно влияет на каталитические свойства образцов в реакции низкотемпературной паровой конверсии СО.

Работа выполнена при частичной поддержке фонда Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 13-03-00469, проекта V.45.3.6 и программы Президиума РАН, проект № V.45.8.11.

Авторы выражают благодарность М.П. Демешкиной и Ю.А. Чесалову за помощь при выполнении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юрьева Т.М., Боресков Г.К., Поповский В.В. и др. // Кинетика и катализ. – 1971. – **12**, № 1. – С. 140.
2. Kennedy B.J., Zhou Q. // J. Solid St. Chem. – 2008. – **181**. – P. 2227.
3. Dollase W.A., O'Neill H.St.C. // Acta Cryst. C. – 1997. – **53**, N 6. – P. 657.
4. PC-WIN, PDF-2, 00-034-0424.
5. PC-WIN, PDF-2, 00-026-0509.
6. Prince E. // Acta. Crystallogr. – 1957. – **10**. – P. 554.
7. Устьянцев В.М., Марьевич В.И. // Неорганический материал. – 1973. – **9**, № 2. – С. 336.
8. PC-WIN, PDF-2, 00-025-0283.
9. PC-WIN, PDF-2, 00-034-0425.
10. Балагуров А.М., Бобриков И.А., Маценков М.С. и др. // Кристаллография. – 2013. – **58**, № 5. – С. 696. [Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Maschenkov M.S. et al. // Cryst. Rep. – 2013. – **58**, N 5. – P. 710.]

11. *Gomes J.A., Souse M.H., Tourinhe F.A. et al.* // *J. Magn. and Magn. Mater.* – 2005. – **289**. – P. 184.
12. *Эренбург Б.Г., Фатеева В.П., Миньков А.И. и др.* // *Изв. СО АН, Сер. хим. наук.* – 1981. – № 2, вып.1. – С. 51.
13. *Эренбург Б.Г., Фатеева В.П., Миньков А.И. и др.* // *Изв. СО АН, Сер. хим. наук.* – 1981. – № 4, вып.2. – С. 54.
14. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов: теория и практика. / Н.В. Белова. – М.: Физматгиз, 1961. – С. 319 – 320. [*Guinier A. Théorie et Technique de la Radiocristallographie.* – Paris. Dunod, 1956. – P. 736.]
15. *Яценко Д.А., Цыбуля С.В.* // *Изв. РАН. Сер. физич.* – 2012. – **76**, № 3. – С. 433. [*Yatsenko D.A., Tsybulya S.V.* // *Bull. of Rus. Acad. of Sci.: Physics.* – 2012. – **76**, N 3. – P. 382.]
16. *White W.B., DeAngelis B.A.* // *Spectrochim. Acta. A.* – 1967. – **23**, N 4. – P. 985.
17. *Ishii M., Nakahira M.* // *Solid State Commun.* – 1972. – **11**, N1. – P. 209.
18. *Khassin A.A., Kustova G.N., Jobic H. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – **11**. – P. 6090.
19. *Макарова О.В., Юрьева Т.М., Кустова Г.Н. и др.* // *Кинетика и катализ.* – 1993. – **34**, № 4. – С. 681. [*Makarova O.V., Yurieva T.M., Kustova G.N. et al.* // *Kinetics and Catalysis.* – 1993. – **34**, N 4. – P. 608.]
20. *Hafner S.Z.* // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials.* – 1961. – **115**, N 5-6. – P. 331.