

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-5-12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ И КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ И $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ

© Наталья Николаевна Болдырева, Лариса Степановна Довлитова

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: Boldyreva. boldnn@catalysis.ru

Статья поступила 24 января 2018 г.

Традиционно для исследования фазового состава твердого вещества используют метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Но фазы с дефектами структуры, плохо окристаллизованные (с неупорядоченной структурой и аморфные), микрофазы, фазы переменного состава, поверхностные фазы и фазы, распределенные различным образом по всему объему пробы, часто оказываются рентгеноаморфными. В этих случаях стехиографический метод дифференцирующего растворения (ДР) оказывается более результативным, так как позволяет обнаруживать и определять как кристаллические, так и рентгеноаморфные фазы, перечисленные выше. Методом ДР исследован фазовый состав катализаторов шпинельного типа $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$. Установлено, что природа элемента и температура оказывают влияние на формирование структуры шпинели, создавая новые формы. В статье описаны фазовые превращения, происходящие при синтезе катализаторов, который проводили методом соосаждения из смеси растворов нитратов. Найдено, что при температуре 85 °С формируются различные стехиометрические образования, являющиеся предшественниками шпинелей. При температуре 600 °С в случае медь-хромовых систем формируются стехиометрические соединения состава и структуры шпинели с различной степенью упорядоченности $\text{Cu}_1^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{O}_4$, а в случае медь-железных систем — дефектные по меди стехиометрические соединения состава и структуры шпинели $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$. Температура 900 °С обеспечивает формирование соединений заданного состава и структуры шпинели $\text{Me}_1^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4$ в обеих системах. Сопоставление результатов, полученных методом ДР, с данными РСА показало, что упорядоченные или окристаллизованные формы шпинелей и оксидов обнаруживаются обоими методами, а неупорядоченные и дефектные формы шпинелей, формы неупорядоченных твердых растворов, а также малые количества оксидов обнаруживает только метод ДР.

Ключевые слова: стехиометрические соединения шпинельного типа; фазовый анализ; дифференцирующее растворение.

DETERMINATION OF THE PHASE COMPOSITION OF INTERMEDIATE AND FINAL PRODUCTS OF SYNTHESIS OF SPINEL TYPE CATALYSTS $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ AND $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ BY DIFFERENTIATING DISSOLUTION METHOD

© Nataliya N. Boldyreva, Larisa S. Dovlitova

Boreskov Institute of Catalysis of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: boldnn@catalysis.ru

Submitted January 24, 2018.

Traditionally, the X-ray analysis (XRD) method is used to study the phase composition of a solid. But phases with structural defects, poorly crystallized (with disordered structure and amorphous), microphases, phases of variable composition, surface phases and phases, distributed in various ways throughout the entire volume of the sample, often turn out to be X-ray amorphous. In these situations, the stoichiographic DR method proves to be more effective, since it allows qualitatively and quantitatively to detect both the crystalline and X-ray amorphous phases listed above. The phase compositions of the spinel type catalysts $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ and $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ were studied by the stoichiographic method of differentiating dissolution (DR). It is established that the nature of the element and temperature influ-

ence the formation of the spinel structure, creating new shapes. The paper describes phase transformations occurring in the synthesis of catalysts, which was carried out by coprecipitation from a mixture of solutions of nitrate salts. It was found that the temperature of 85 °C forms various stoichiometric formations, which are precursors of spinels. The 600 °C temperature in the case of copper-chromium systems forms stoichiometric compounds of the spinel composition $\text{Cu}_1^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{O}_4$ and structures with different degree of ordering. In the case of copper-iron systems at 600 °C, stoichiometric compounds of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x^{2+}\text{O}_4$ spinel composition and structure are defective in copper. The 900 °C temperature provides the formation of compounds of a given spinel composition $\text{Me}_1^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4$ and structures in both systems. The results by the DR method were compared with the results of the XRD method. A comparative analysis has shown that the ordered or crystallized forms of spinels and oxides are detected by both methods, while disordered and defective forms of spinels, the shapes of disordered solid solutions, and also small amounts of oxides show only the DR method.

Keywords: stoichiometric compounds of spinel type; phase analysis; differentiating dissolution.

По терминологии структурной химии соединения катализаторов шпинельного типа — $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ — относятся к сложным оксидам $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, имеющим структуру шпинели [1]. Эти сложные оксиды обладают каталитическими свойствами и широко используются в промышленности [1, 2]: их высокая каталитическая активность связана с расположением ионов меди в решетке шпинели. Катионы меди в структуре шпинели могут занимать как тетраэдрические (в $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), так и октаэдрические (в $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) позиции. При замене хрома на железо происходит перемещение ионов меди из четырехкоординированного положения в шестикоординированное, что приводит к увеличению энергии активации каталитической реакции с ферритом меди [1, 2].

Традиционно для исследования фазового состава твердого вещества используют метод рентгеноструктурного анализа (РСА). В работе [1] методом РСА в образцах, прокаленных при температуре 600 и 900 °C, определены структуры кристаллических фаз. Пробы, просушенные при 85 °C, оказались не окристаллизованными. Кроме того, в процессе синтеза двух систем ($\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$) при температурах 85, 600 и 900 °C формируются фазы, которые в силу разных причин методом РСА также не обнаруживаются. К таким фазам относятся фазы с дефектами структуры, плохо окристаллизованные (с неупорядоченной структурой и аморфные), микрофазы, фазы переменного состава, поверхностные фазы и фазы, распределенные различным образом по всему объему пробы. В этих случаях стехиографический метод ДР [3 – 6] оказывается более результативным, так как позволяет обнару-

живать и определять как кристаллические, так и рентгеноаморфные фазы, перечисленные выше.

Цель настоящей работы — уточнение фазового состава промежуточных и конечных продуктов синтеза катализаторов шпинельного типа ($\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$) путем проведения дополнительных исследований стехиографическим методом фазового анализа — методом ДР.

Объекты исследования. Синтез катализаторов проводили методом соосаждения из смеси растворов нитратов меди и хрома или меди и железа. В качестве осадителя использовали 6 %-ный раствор карбоната аммония. Осаждение проводили при постоянных значениях pH (6,6) и температуры (70 °C). Полученные осадки высушивали при температуре 85 °C до постоянного веса и прокаливали при 600 и 900 °C в токе воздуха в течение 4 ч. Просушенные и прокаленные осадки представляли собой мелкодисперсные порошки. Их элементный состав определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Результаты анализа приведены в табл. 1. Фазовый состав определяли методом ДР. Результаты сравнивали с данными метода РСА.

Метод ДР. Стехиографический метод ДР относится к химическим методам фазового анализа и основан на исследовании элементного состава так называемых ДР-растворов, полученных при растворении изучаемого многоэлементного многофазного твердого вещества в динамическом режиме, т.е. в условиях растяжения процесса растворения во времени с помощью изменения растворяющей способности растворителя за счет изменения его концентрации, природы и температуры растворения. Методология всех стадий ДР-анализа, а также приемы стехиографических расчетов подробно описаны в работах [3 – 9]. Исследования проводили с помощью установки «Стехиограф» [7] с атомно-эмиссионным спектрометром с индуктивно-связанной плазмой PST (BAIRD, США) в качестве детектора-анализатора. В образующемся ДР-растворе одновременно

Таблица 1. Элементный состав исследуемых образцов

Образец	Массовая доля элемента, %		
	Cu	Cr	Fe
CuCr_2O_4 600 °C	27,6 ± 0,3	44,8 ± 0,3	—
CuFe_2O_4 600 °C	26,6 ± 0,3	—	46,7 ± 0,3

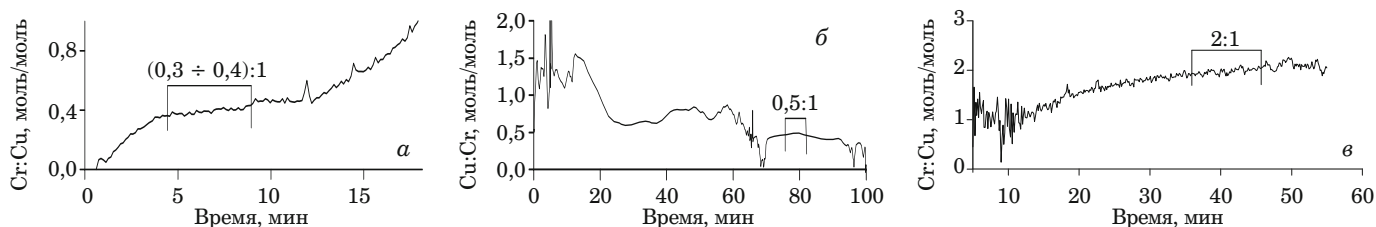


Рис. 1. Стехиограммы растворения в проточном реакторе образцов $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$, полученных при разных температурах: а — 85 °С; б — 600 °С; в — 900 °С (а — полное, б и в — частичное растворение пробы)

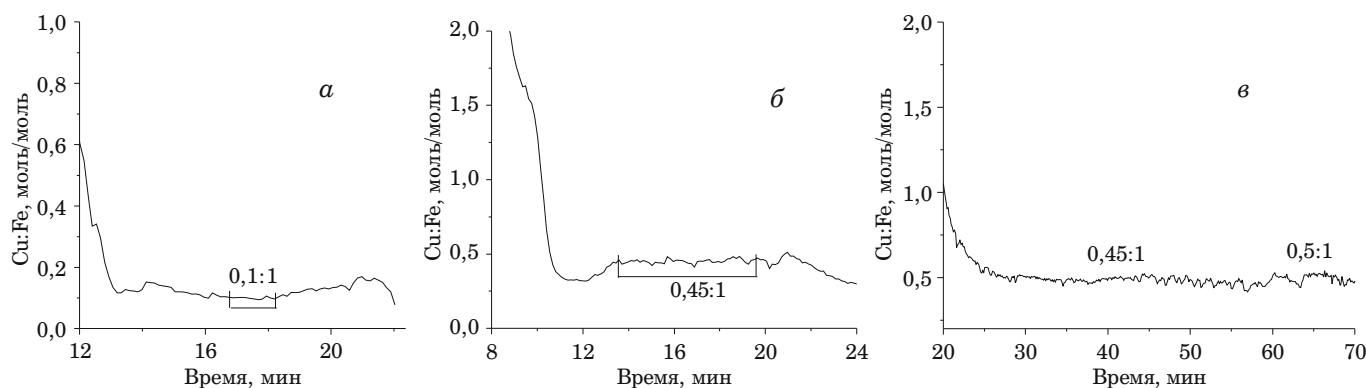


Рис. 2. Стехиограммы растворения в проточном реакторе образцов $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных при разных температурах: а — 85 °С; б — 600 °С; в — 900 °С (а, б и в — полное растворение пробы)

определяли все элементы из состава образца каждые 3 с по следующим аналитическим линиям (нм): Cu 324,7; Cr 267,7; Fe 238,2 нм с пределом обнаружения этих элементов на уровне 0,01 мкг/мл.

Подбор условий растворения в методе ДР является одним из самых важных факторов правильного выполнения фазового анализа. Для растворения просушенных образцов использовали хлороводородную кислоту, концентрацию которой последовательно изменяли от раствора с $\text{pH} = 2$ до 1,2 моль/л. Температура при растворении изменялась от 15 до 30 °С. Для растворения прокаленных образцов сначала использовали HCl с $\text{pH} = 2$, затем последовательно переходили к растворам HCl с концентрацией 1,2 и 3 моль/л, далее образцы растворяли во фтороводородной кислоте с концентрацией 3,6 моль/л. Температуру в процессе растворения прокаленных образцов изменяли в интервале от 25 до 90 °С. Сам процесс растворения выполняли в двух реакторах — проточном и стационарном [6, 7]. Для образцов $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ использовали только проточный реактор. В случае $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ остаток пробы после растворения в проточном режиме растворяли в стационарном реакторе при более жестких условиях — с использованием водного раствора серной кислоты (1:1) при температуре 140 °С.

Все стехиографические вычитания проводили с помощью пакета программ «Стехио-

графа» [8]. По результатам атомно-эмиссионного определения Cu, Cr и Fe в ДР-растворах в промежутке времени растворения проб строили кинетические кривые растворения элементов в дифференциальной форме, затем эти кинетические кривые преобразовывали в стехиограммы — зависимости мольных отношений пар элементов (Cu – Cr или Cu – Fe) от времени растворения пробы (рис. 1, 2).

Мольные отношения двух элементов в ДР-растворе рассчитывали в один момент времени. На стехиограммах определяли прямолинейные участки (на рисунках они выделены прямоугольными скобками), которые априори указывают на растворение одной фазы. Элементный состав этой фазы определялся парой элементов стехиограммы, а стехиометрический состав — значением мольных отношений элементов на прямолинейном участке. Далее с помощью программы «Стехиографа» определяли количество найденной фазы путем стехиографического вычитания количеств элементов фазы из кинетических кривых элементов [8]. Если после вычитания первой фазы оставались некоторые количества не связанных в фазу элементов (это видно по кинетическим кривым), с ними проводили дальнейшие стехиографические расчеты по вышеописанному алгоритму, начиная с построения стехиограмм для остатков элементов. Программа «Стехиографа» выдавала конечную информацию о фазовом

составе исследуемых образцов в виде кинетических кривых растворения найденных фаз (рис. 3, 4).

Поскольку кислород и азот методом АЭС-ИСП не определяются, стехиометрические формулы найденных фаз на рисунках представлены в их фрагментарной форме — без кислорода и азота. Так, нитраты и оксиды обозначены как Cu_1 , Fe_1 или Cr_1 , т.е. как три элемента, не связанные друг с другом; шпинели обозначены как Cu_1Cr_2 и Cu_1Fe_2 , т.е. как элементы, связанные друг с другом в определенном соотношении.

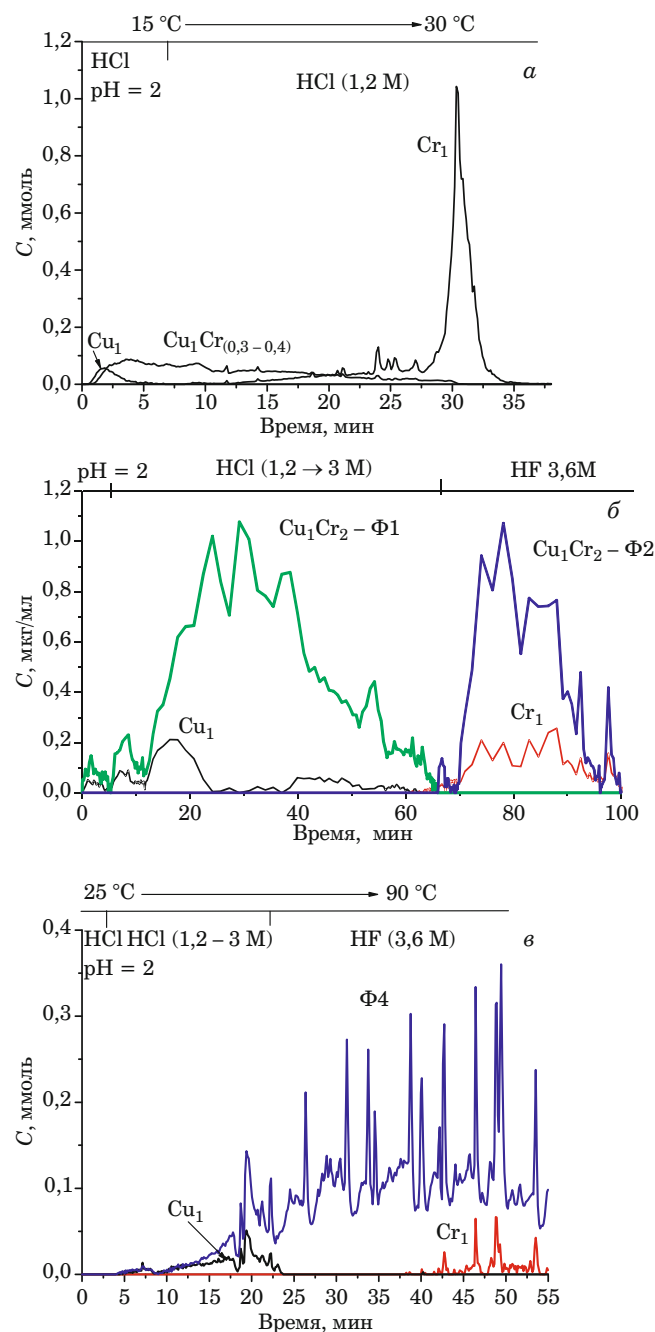


Рис. 3. Кинетические кривые растворения фаз образцов $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$, полученных при разных температурах: а — 85 °C; б — 600 °C; в — 900 °C

Для растворения в стационарных условиях навеску не растворившегося в проточном реакторе остатка каждой из проб ($\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ 600 и 900 °C) помещали в термостойкий стакан, добавляли H_2SO_4 (1:1) и нагревали до 140 °C, отбирая периодически (время регистрировали) пипеткой одинаковые аликвоты объемом 1 см³. Отобранный раствор помещали в мерную колбу на 25 см³ и сразу же разбавляли водой. В полученной серии растворов методом АЭС-ИСП определяли ко-

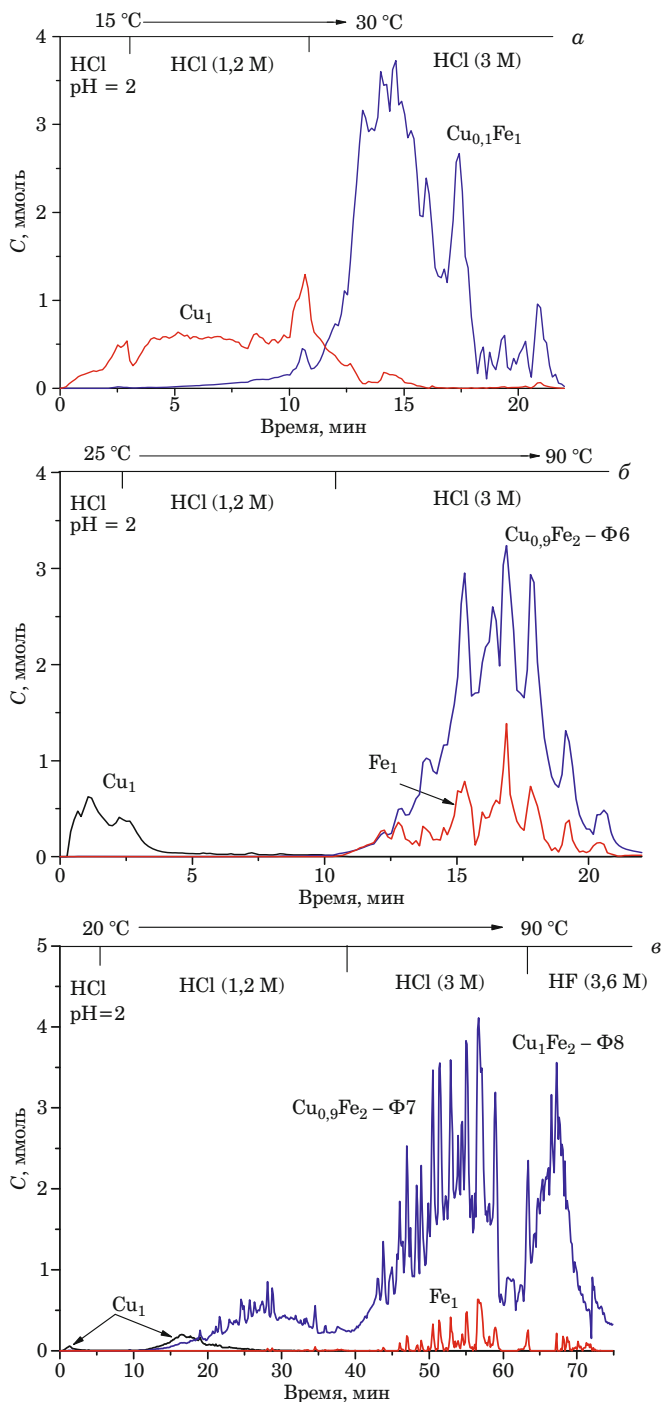


Рис. 4. Кинетические кривые растворения фаз образцов $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных при разных температурах: а — 85 °C; б — 600 °C; в — 900 °C

личество растворившихся Cu и Cr, а затем — прирост мольных концентраций этих элементов (ΔM_{Cu} и ΔM_{Cr}) в каждой следующей колбе по сравнению с предыдущей.

По приростам концентраций двух элементов в одной колбе рассчитывали их отношения ($\Delta M_{\text{Cu}}/\Delta M_{\text{Cr}}$) и строили стехиограмму — зависимость отношений приростов концентраций двух элементов от времени растворения образцов (рис. 5).

Участок стехиограммы, на котором величины $\Delta M_{\text{Cu}}/\Delta M_{\text{Cr}}$ имеют одинаковое значение, т.е. прямолинейный участок, указывает на растворение одной фазы. Большой разброс точек на участке стехиограммы от 8 до 11 мин указывает на то, что в пробе есть объемные неоднородности [9, 10].

Выводы об окристаллизованных формах сделаны на основании сравнения результатов ДР с данными РСА. Без результатов РСА о структуре веществ в методе ДР можно говорить только предположительно, опираясь на скорость растворения вещества в кислотах.

В табл. 2 приведены результаты, полученные методом ДР (проточный и стационарный режи-

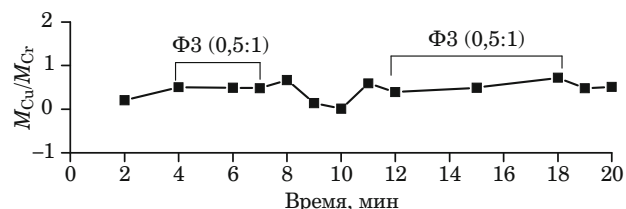


Рис. 5. Стехиограмма растворения в стационарном режиме остатка пробы $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (600 °C)

мы) для изучаемых проб. Для сравнения приведены результаты РСА.

Данные таблицы наглядно демонстрируют схожесть и отличия результатов двух независимых методов — ДР и РСА. Оба метода показывают одинаковый качественный состав окристаллизованных форм, имеющих в прокаленных пробах — шпинелей и оксидов. Методом ДР найдены дополнительные фазы, которые не обнаруживаются методом РСА. Так, по способности проб растворяться в используемых ДР-растворителях дополнительно сделаны выводы о наличии аморфных форм (CuO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$, $\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2$, Cu_1Cr_2), форм с дефектной структурой ($\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_2$), микроколичеств кристаллических

Таблица 2. Результаты фазового анализа проб методами ДР и РСА

Образец (температура синтеза)	ДР		РСА
	Фрагментарная формула фазы	Кол-во фазы, % отн.	Химическая формула фазы, параметры решетки a , c , дисперсность D
$\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (85 °C)	Cu_1	4	Cu_1 (н.о.)*
	$\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$	46	$\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$ (н.о.)
	Cr_1	50	Cr_1 (н.о.)
$\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (600 °C)	Cu_1Cr_2 (Ф1)	6	Ф1 (н.о.)
	Cu_1Cr_2 (Ф2)	3	Ф2 (н.о.)
	Cu_1Cr_2 (Ф3)	89	Ф3 → $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (тетр.); $a = 6,033 \text{ \AA}$; $c = 7,786 \text{ \AA}$
	Cu_1	1	Cu_1 (н.о.)
	Cr_1	1	$\text{Cr}_1 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$; $D > 100 \text{ нм}$
$\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (900 °C)	Cu_1Cr_2 (Ф4)	1	$\Sigma(\text{Ф4} + \text{Ф5}) \rightarrow \text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (тетр.); $a = 6,027 \text{ \AA}$; $c = 7,777 \text{ \AA}$
	Cu_1Cr_2 (Ф5)	99	$\Sigma(\text{Ф4} + \text{Ф5}) \rightarrow \text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (тетр.); $a = 6,027 \text{ \AA}$; $c = 7,777 \text{ \AA}$
	Cu_1	<1	Cu_1 (н.о.)
	Cr_1	<1	$\text{Cr}_1 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$; $D > 100 \text{ нм}$
$\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ (85 °C)	$\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2$	70	$\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2$ (н.о.)
	Cu_1	30	Cu_1 (н.о.)
$\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ (600 °C)	$\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_2$ (Ф6)	98	Ф6 → $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ (куб); $a = 8,384 \text{ \AA}$
	Cu_1	1	$\text{Cu}_1 \rightarrow \text{CuO}$; $D = 9 \text{ нм}$
	Fe_1	1	Fe_1 (н.о.)
$\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ (900 °C)	$\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_2$ (Ф7)	68	$\Sigma(\text{Ф7} + \text{Ф8}) \rightarrow \text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ (тетр.); $a = 5,855 \text{ \AA}$; $c = 8,610 \text{ \AA}$
	Cu_1Fe_2 (Ф8)	31	$\Sigma(\text{Ф7} + \text{Ф8}) \rightarrow \text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$; $a = 5,855 \text{ \AA}$; $c = 8,610 \text{ \AA}$
	Cu_1	<1	$\text{Cu}_1 \rightarrow \text{CuO}$; $D = 90 \text{ нм}$
	Fe_1	<1	Fe_1 (н.о.)

* н. о. — не обнаружено.

форм оксидов (CuO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3). По скорости растворения шпинельных форм можно судить об их дисперсности. Методом ДР легко определили микрофазы и их пространственное распределение в объеме твердой матрицы. Только методом ДР удалось определить стехиометрические бесструктурные или неупорядоченные образования шпинельного состава (Cu_1Cr_2), образующиеся на ранних стадиях синтеза.

Ниже приведено более подробное описание фазового состава каждого изученного образца.

Образец $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$, высушенный при 85 °С. В принятых условиях проточного ДР этот образец растворился полностью. Временной профиль стехиограммы $\text{Cr}:\text{Cu}$ на рис. 1, *а* указывает на присутствие прямолинейного участка (от 5 до 10 мин) с переменным или плавно возрастающим соотношением элементов $\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$. После стехиометрических вычитаний фазы $\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$ оказалось, что в образце есть свободная (без хрома) медьсодержащая фаза (вероятно, остаток нитрата меди), которая растворяется вместе с частью фазы $\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$. По рис. 3, *а* понятно, что этот нитрат меди находится на поверхности фазы $\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$ и поэтому растворяется вместе с ней. Есть также свободная хромсодержащая фаза, которая в основной своей массе растворяется отдельно от других фаз образца в конце процесса растворения. Можно предположить, что в начале процесса синтеза происходит взаимодействие катионов Cu^{2+} с анионами CO_3^{2-} с образованием осадка основных солей $[(1-2)\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ и взаимодействие катионов Cr^{3+} и OH^- -группы с образованием осадков $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{CrO}(\text{OH})$. Затем основные соли меди перемешиваются с одной из форм соединений хрома, образуя фазу переменного состава $\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$. Остатки форм хрома, не соединившиеся с соединениями меди, остаются свободными от меди и последовательно растворяются в конце ДР. Фазы со шпинельным соотношением $\text{Cu}:\text{Cr} = 0,5:1$ (или 1:2) в этом образце еще нет, кристаллической структуры — тоже. Для РСА этот образец полностью рентгеноаморфен.

Образец $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$, прокаленный при 600 °С. Этот образец получен из высушенного при 85 °С образца. Воздействие высокой температуры (600 °С) должно привести к разрушению первоначальных продуктов взаимодействия исходных веществ — основных карбонатов меди и гидроксидов хрома — до оксидов, к образованию из оксидов упорядоченной структуры шпинельного типа ($\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$) и, как следствие, к ухудшению растворимости этого образца. Действительно, в проточном реакторе эта проба растворилась всего на 1 %. Остальные 99 % пробы растворились при более жестких условиях в стационарном

варианте ДР. Стехиограмма, соответствующая растворению 1 % пробы в проточном режиме (см. рис. 1, *б*), отличается от таковой для высушенного образца (см. рис. 1, *а*): на ней появился прямолинейный участок, соответствующий шпинельному соотношению $\text{Cu}:\text{Cr} = 0,5:1$, т.е. появилась фаза шпинели Cu_1Cr_2 ($\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$).

После стехиометрических вычитаний из кинетических кривых растворения меди и хрома фазы Cu_1Cr_2 (см. рис. 3, *б*) оказалось, что образец состоит из двух форм фазы шпинельного типа (Ф1 и Ф2). Форма Ф1 — более растворимая (растворяется первой) — перемешана с фазой Cu_1 (CuO), которая в основном находится на поверхности Ф1 (глубоко в порах), но небольшая ее часть в виде неоднородности есть во всем объеме частиц Ф1. Форма Ф2 — более прочная (растворяется после Ф1) — свободна от фазы Cu_1 , но хорошо (равномерно, по всему объему) перемешана с фазой Cr_1 (Cr_2O_3). Скорее всего, эти две формы шпинельного соотношения (Ф1 и Ф2) являются не окристаллизованными предшественниками шпинели $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$.

Основная масса этого образца растворилась в жестких условиях стационарного реактора, что косвенно указывает на кристаллическую природу фаз этого остатка. Из стехиограммы на рис. 5, полученной при стационарном растворении остатка пробы, видно, что основная доля не растворившегося в проточном реакторе остатка состоит из фазы (Ф3) шпинельного состава и структуры Cu_1Cr_2 ($\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$) и малых долей окристаллизованных включений Cu_1 (CuO) и Cr_1 (Cr_2O_3) в виде неоднородностей в объеме матрицы. Результаты анализа этого образца методом РСА подтвердили предположительное заключение метода ДР о кристаллической природе фаз остатка после проточного растворения, полученное по скорости растворения фаз. Так, метод РСА обнаружил структуру шпинели $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и фазу Cr_2O_3 . Оксид меди здесь также, вероятно, окристаллизован, но из-за низкой концентрации не обнаружен методом РСА.

Образец $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$, прокаленный при 900 °С. Этот образец приготовлен из образца $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ 600 °С воздействием высокой температуры (900 °С), что должно привести к образованию еще более упорядоченной структуры шпинельного типа $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и, как следствие, к еще большему ухудшению растворимости образца. В действительности же этот образец в проточном реакторе растворился так же на 1 %. Остальные 99 % пробы растворились при непроточном варианте ДР в тех же условиях.

На стехиограмме проточного растворения (см. рис. 1, *в*) найден протяженный прямолинейный участок с соотношением $\text{Cr}:\text{Cu} = 2:1$ (Ф4). С помощью стехиографических расчетов из кине-

тических кривых растворения меди и хрома полностью вычли фазу Cu_1Cr_2 (см. рис. 3, в). Видно, что на поверхности и в приповерхностных слоях фазы Cu_1Cr_2 находится фаза Cu_1 (CuO). Кроме того, в объеме шпинели в виде неоднородности находится фаза Cr_1 (Cr_2O_3). Таким образом, температура 900 °С обеспечила вынос частиц оксида меди к поверхности шпинели, но частицы оксида хрома остались в ее объеме.

Стехиограмма непроточного варианта растворения остатков этой пробы аналогична стехиограмме на рис. 5 и указывает на то, что не растворившийся в проточном реакторе остаток образца содержит фазу $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (Ф5) и небольшие примеси фаз CuO и Cr_2O_3 в виде пространственных неоднородностей в объеме матрицы.

Метод РСА в этом образце также обнаруживает фазу шпинели $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и фазу Cr_2O_3 . Концентрация CuO , вероятно, находится ниже предела обнаружения методом РСА.

Образец $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$, высушенный при 85 °С. В принятых условиях проточного реактора этот образец растворился полностью. Временной профиль стехиограммы $\text{Cu}:\text{Fe}$ (см. рис. 2, а) имеет прямолинейный участок, соответствующий фазе $\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_1$. После стехиометрических вычитаний из кинетических кривых растворения меди и железа фазы $\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_1$ (рис. 4, а) оказалось, что в образцах есть хорошо растворимая фаза Cu_1 , частично перемешанная с твердым раствором.

Для метода РСА образец рентгеноаморфный, из чего можно сделать вывод о том, что фазы $\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_1$ и Cu_1 не окристаллизованы. Можно предположить, что продукт взаимодействия карбоната аммония и нитрата меди частично растворился в соединениях железа и образовал фазу твердого раствора, остальная часть соединения меди осталась или в виде механической смеси с твердым раствором, или свободной от него.

Образец $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$, прокаленный при 600 °С. Этот образец получен из высушенного при 85 °С образца. Воздействие высокой температуры (600 °С) должно привести к образованию упорядоченной структуры шпинельного типа ($\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$) и, как следствие, к ухудшению растворимости образца. Действительно, этот образец при проточном варианте ДР растворялся хотя и труднее, но тоже полностью. На стехиограмме (см. рис. 2, б) есть прямолинейный участок с соотношением $\text{Cu}:\text{Fe} = 0,45:1$, что указывает на существование в образце хорошо растворимой дефектной фазы шпинельного типа с недостатком меди $\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_2$ (Ф6). С помощью стехиографических расчетов из кинетических кривых меди и железа вычли фазу $\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_2$. По результатам вычитания (см. рис. 4, б) видно, что образец состоит из фазы дефектной шпинели $\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_1$

($\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$), с которой равномерно (по всему объему) перемешана фаза Fe_1 (вероятно Fe_2O_3), и отдельной фазы Cu_1 (вероятно, CuO).

Метод РСА в этом образце обнаружил фазу шпинели $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ с параметрами кубической структуры и фазу CuO и не обнаружил фазу Fe_2O_3 из-за ее малой концентрации.

Образец $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$, прокаленный при 900 °С. Этот образец приготовлен из образца 600 °С воздействием более высокой температуры, что должно привести к образованию еще более упорядоченной бездефектной структуры шпинельного типа ($\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$) и, как следствие, к еще большему ухудшению растворимости образца. Действительно, этот образец при проточном варианте ДР растворялся в более жестких условиях и в течение более продолжительного времени, но также на 100 %. На стехиограмме $\text{Cu}:\text{Fe}$ прямолинейные участки с соотношением $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_1$ (см. рис. 2, в) найдены только после 60 мин растворения (Ф8). До этого времени на стехиограмме наблюдался участок с соотношением $\text{Cu}_{0,45}\text{Fe}_1$, что указывает на присутствие дефектной фазы шпинели (Ф7). С помощью стехиографических расчетов из кинетических кривых растворения меди и железа вычли шпинельные формы $\text{Cu}_{0,45}\text{Fe}_1$ и $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_1$ (см. рис. 4, в). В этой пробе также найдены небольшие доли фаз CuO (свободной от фазы шпинели) и Fe_2O_3 (в виде пространственной неоднородности в объеме шпинели).

Метод РСА также обнаружил фазу шпинели $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ и не обнаружил оксиды железа и меди, вероятно, из-за их низких концентраций.

Таким образом, в настоящей работе методом ДР исследованы фазовые превращения промежуточных и конечных продуктов синтеза катализаторов шпинельного типа — медь-хромовых и медь-железных.

Определен качественный и количественный фазовый состав образцов, полученных на трех этапах синтеза: продукты осаждения исследованы после просушки (85 °С) и после прокаливания (при 600 и 900 °С). Показано, что на всех этапах синтеза идет процесс фазообразования, зависящий от элементного состава. Так, при просушке в случае синтеза медь-хромовой шпинели продукты осаждения образуют хорошо усредненную смесь переменного состава ($\text{Cu}_1\text{Cr}_{0,3-0,4}$), которую мы условно назвали фазой, а в случае синтеза медь-железной шпинели образуется фаза твердого раствора соединений меди в соединениях железа ($\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_1$).

Температура 600 °С в случае синтеза из медь-хромовой смеси превращает последнюю в упорядоченную, плохо растворяющуюся в проточном реакторе шпинель $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$, а в случае медь-железных смесей — в хорошо растворя-

ящуюся в проточном реакторе дефектную форму шпинели состава $\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Кроме шпинельных фаз, в пробах, нагретых до 600 °С, метод ДР находит небольшие количества оксидов меди, хрома и железа, расположенных как на поверхности шпинельной фазы, так и в ее объеме в виде пространственной неоднородности.

При температуре 900 °С продолжается процесс фазообразования и упорядочения структуры шпинели. Так, в случае медь-хромовых проб практически все формы меди и хрома превращаются в стехиометрическую, упорядоченную, плохо растворяющуюся шпинель состава $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ с небольшим (<1 %) количеством CuO и Cr_2O_3 в виде пространственной неоднородности в объеме матрицы. В случае медь-железных проб большая часть дефектной формы $\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$, образованной при 600 °С, остается и при 900 °С, и только часть этой формы превращается в строго стехиометрическое шпинельное образование $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$. Кроме двух шпинельных форм (дефектной и стехиометрической), в медь-железных пробах после нагревания до 900 °С метод ДР находит поверхностную фазу CuO и фазу Fe_2O_3 в виде пространственной неоднородности в объемах дефектной и стехиометрической форм шпинели.

Результаты метода ДР были сопоставлены с данными РСА. Сравнительный анализ показал, что упорядоченные или окристаллизованные формы шпинелей и оксидов обнаруживаются обоими методами, а неупорядоченные и дефектные формы шпинелей, формы неупорядоченных твердых растворов, а также малые количества оксидов обнаруживает только метод ДР.

Можно предполагать, что дальнейшее влияние высокой температуры на медь-железную пробу (более 4 ч) приведет к образованию еще большего количества упорядоченной стехиометрической формы, что приведет к большей прочности катализатора.

Авторы благодарят С. В. Черепанову за предоставленные результаты РСА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плясова Л. М., Зайковский В. И., Кустова Г. Н. и др. Структурные особенности феррит-хромитов меди / Журн. структурной химии. 2015. Т. 56. № 4. С. 689 – 697.
2. Юрьева Т. М., Боресков Г. К., Поповский В. В. и др. Исследование каталитических свойств хромитов. II. Каталитическая активность хромитов марганца, железа, кобальта, никеля, цинка и меди в отношении реакции конверсии окиси углерода с водяным паром / Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 1. С. 140 – 147.
3. Малахов В. В., Болдырева Н. Н., Власов А. А., Довлитова Л. С. Методология и техника стехиографического анализа твердых неорганических веществ и материалов / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 473 – 479.

4. Малахов В. В., Васильева И. Г. Стехиография и химические методы фазового анализа многоэлементных многофазных веществ и материалов / Успехи химии. 2008. Т. 77. № 4. С. 370 – 392.
5. Малахов В. В. Стехиография и исследование состава, структуры и свойств функциональных материалов / Журн. структурной химии. Приложение. 2010. Т. 51. С. 155 – 161.
6. Пат. 20556635 Российская Федерация, МПК7 G 01 N 31/00. Способ фазового анализа твердых веществ / Малахов В. В., Болдырева Н. Н., Власов А. А.; заявитель и патентообладатель Институт катализа СО РАН. — № 4853287; заявл. 18.06.90; опубл. 20.03.96; Бюл. № 8.
7. Пат. 2075338 Российская Федерация, МПК7 B 01 F 1/00, B 01 J 8/00. Установка для изучения кинетики растворения твердых веществ / Малахов В. В., Власов А. А., Болдырева Н. Н. и др.; заявитель и патентообладатель Институт катализа СО РАН. — № 94030213; заявл. 15.08.94; опубл. 20.03.97; Бюл. № 8.
8. Малахов В. В., Власов А. А. Расчеты и интерпретация результатов стехиографического анализа твердых многоэлементных многофазовых веществ и материалов / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 3. С. 268 – 275.
9. Почтарь А. А. Исследование пространственной неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов стехиографическим методом дифференцирующего растворения: дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск, 2015. — 127 с.
10. Почтарь А. А., Малахов В. В. Стехиографическое определение состава и содержания фаз, капсулированных в объеме твердой матричной фазы / Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 7. С. 612 – 617.

REFERENCES

1. Plyasova L. M., Zaikovskii V. I., Kystova G. N., et al. Structural features of copper ferrite-chromites / Zh. Strukt. Khim. 2015. Vol. 56. N 4. P. 642 – 649 [in Russian].
2. Yur'eva T. M., Boreskov G. K., Popovskii V. V., et al. Investigation of the catalytic properties of chromites. II. The catalytic activity of chromites of magnesium, manganese, iron, cobalt, nickel, zinc and copper with respect to the reaction of conversion of carbon monoxide with water vapor / Kinet. Kataliz. 1971. Vol. 12. N 1. P. 140 – 147 [in Russian].
3. Malakhov V. V., Boldyreva N. N., Vlasov A. A., Dovlitova L. S. Methodology and procedure of the stoichiographic analysis of solid inorganic substances and materials / J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66. N 5. P. 458 – 464.
4. Malakhov V. V., Vasilieva I. G. Stochiography and chemical methods of phase analysis of multi-element multiphase compounds and materials / Rus. Chem. Rev. 2008. Vol. 77. N 4. P. 370 – 392 [in Russian].
5. Malakhov V. V. Stochiography for investigation of the functional materials composition, structure, and properties / Zh. Strukt. Khim. 2010. Vol. 51. N 1. Suppl. Article 152 [in Russian].
6. Pat. 20556635 RF, MPK7 G 01 N 31/00. Method for phase analysis of solids / Malakhov V. V., Boldyreva N. N., Vlasov A. A. Publ. 20.03.96 [in Russian].
7. Pat. 2075338 RF, MPK7 B 01 F 1/00, B 01 J 8/00. Installation for studying the kinetics of dissolution of solids / Malakhov V. V., Vlasov A. A., Boldyreva N. N., et al. Publ. 20.03.97 [in Russian].
8. Malakhov V. V., Vlasov A. A. Calculations and interpretation of the results of stochiographic analysis of solid multi-element multi-phase compounds and materials / J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66. N 3. P. 262 – 268.
9. Pochtar A. A. Study of the spatial heterogeneity of the chemical composition of solid inorganic substances and materials by the stochiographic method of differentiating dissolution: dis. ... kand. khim. nauk. — Novosibirsk, 2015. 127 p.
10. Pochtar A. A., Malakhov V. V. Stochiographic determination of the composition and concentration of phases encapsulated in the bulk of a solid matrix phase / J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. N. 7. P. 719 – 723.