

Как видно из таблицы, в интервале температур 973—1073 К и парциальных давлений кислорода $\lg P_{O_2} = 5 - 2$ Па наименьшие значения величины поляризационного сопротивления имеет состав с 5 мол. % Z12Y. Для этого же состава характерна и наименьшая величина энергии активации поляризации (71,6 кДж/моль).

В исследуемом интервале температур и парциальных давлений кислорода наименьшую величину поляризационного сопротивления имеет образец с толщиной пленки, равной 30 мг/см² (см. таблицу).

Выводы

Установлено наряду с ромбоэдрической перовскитоподобной фазой $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ для составов с ≥ 5 мол. % Z12Y образование фаз пироклора $La_2Zr_2O_7$ и кубического ZrO_2 . Введение добавки оксида циркония уменьшает проводимость манганита на 50—90 % без изменения величины КТР ($\approx 10^{-5} K^{-1}$). Наименьшее значение $\kappa = 24,6$ (298 К) и 110 (1100 К) См/см с энергией активации проводимости 11,3 кДж/моль установлено для состава с 1 мол. % Z12Y. Показано, что величина параметра сопротивления слоев исходного манганита 8,3 Ом (300 К) и 1,4 Ом (1100 К) закономерно увеличивается с ростом добавки на 80—200 %. Плотность слоя более 30 мг/см² практически не влияет на величину ρ/d . Наименьшее значение поляризационного сопротивления при $P_{O_2} = 10^5$ Па и $T = 1073$ К, равное 1,5 Омсм² и $P_{O_2} = 10^2$ Па и $T = 973$ К — 2,1 Омсм², имеет состав с 5 мол. % Z12Y.

1. Rao C. N. R., Subba Rao G. V. // Phys Status Solidi (a). 1970. V. 1 P. 597.
2. Baukal W., Kuhn W., Kleinschmager H., Rohr F.-J. // J. Power Sources. 1976/77. V. 1. N. 1. P. 203.
3. Voorhoeve R. J. H., Johnson D. W., Remick J. P., Gallagner P. K. // Science. 1977. V. 195. N 4281. P. 827.
4. Voorhoeve R. J. H. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1990. V. 32. P. 129.
5. Larsson R., Johansson L. Y. // J. Power Sources. 1990. V. 32. P. 253.
6. Пальгуйев С. В., Гильдерманн В. К., Земцов В. И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М., 1990. С. 197.
7. Tejucal L. G., Fierro J. L. G. Properties and applications of perovskite-type oxides. New York, 1993. P. 382.
8. Nakamura T., Petzow G., Gauckler L. J. // Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. N 5. P. 649.
9. Shuk P., Vecher A., Kharton V., Tichonova L., Wiemhöfer H.-D., Guth U., Göpel W. // Sensors and Actuators. 1993. V. 15/16. P. 401.
10. Shuk P., Tichonova L., Guth U. // Solid State Ionics 1994. V. 68. N 3/4. P. 177.
11. Shuk P., Wiemhöfer H.-D., Tichonova L., Göpel W. // 9th Inter. Conf. Solid State Ionics. Hague (Netherlands), 1993. P. 639.
12. Shuk P., Künstler K., Richter W. et al. // 4th Inter. Symp. on Systems with Fast Ionic Transport. Warszawa (Poland), 1994. P. 19.
13. Hartung R. // Z. phys. Chemie. 1979. B. 260. N 2. S. 259.
14. Yokokawa H., Sakai N., Kawada T., Dokiwa M. // Intern. Symp. Solid Oxide Fuel Cell. Nagoya (Japan), 1989. P. 71.

УДК 661.728.8 + 549.73

И. М. ГРИГОРЬЕВА, И. А. БАШМАКОВ, Л. В. СОЛОВЬЕВА,
Т. Ф. ТИХОНОВА, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ОКСИД ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫЙ ТЕРМОКОНВЕРСИЕЙ ЖЕЛЕЗНОЙ СОЛИ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, В СИНТЕЗЕ ФЕРРИТА ЦИНКА

The synthesis of zinc ferrite with using of ferric oxide received by thermoconversion of ferric salt monocarboxylcellulose has been conducted in this paper. The kinetics of solid-phase reaction of zinc ferrite formation has been calculated. It is shown the high activity of ferric oxide received by thermoconversion of ferric salt monocarboxylcellulose.

Керамическая технология до сих пор остается главной при производстве широкого спектра материалов для электроники, в том числе ферритов [1]. В соответствии с общей формулой $(Me_2O_k)_{m/2}(Fe_2O_3)_n$, где Me

— характеризующий металл, k — его валентность, а m и n — целые числа, основным компонентом при их синтезе является Fe_2O_3 . Свойства Fe_2O_3 и его химическая предыстория оказывают, как следует из [2, 3], влияние на протекание твердофазной реакции ферритообразования.

Нами ранее было показано [4, 5], что металлооксиды, полученные термическим разложением солей монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ), обладают субмикронными размерами и высокой активностью в синтезе ряда сложных металлооксидных соединений.

Цель данной работы — определение физико-химических параметров синтеза одного из представителей класса ферритов — феррита цинка — традиционным керамическим методом с использованием металлооксидной шихты, в которую входил бы порошок оксида железа, полученный термическим разложением железной соли МКЦ.

Исходным целлюлозным сырьем для получения МКЦ служили гидратцеллюлозные волокна или хлопчатобумажная ткань. Для удаления замасливателей и авиважных добавок перед проведением окисления целлюлозные материалы подвергались обработке 1,0 %-ным раствором соды при кипячении в течение 2-х ч, после чего тщательно промывались дистиллированной водой и сушились на воздухе.

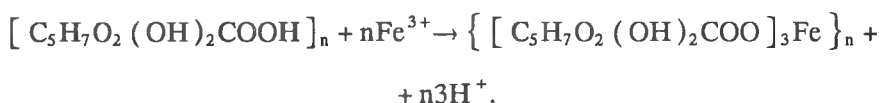
МКЦ получали обработкой целлюлозы раствором оксида азота (IV) в тетрахлориде углерода согласно схеме:



где n — число звеньев в цепи макромолекулы целлюлозы.

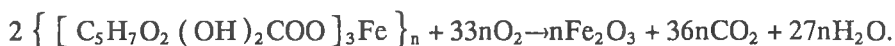
После окисления целлюлозные образцы выдерживались на воздухе для элюирования непрореагировавшего оксида азота (IV), промывались бидистиллированной водой до отсутствия в пробах промывных вод качественной реакции на нитрат-ионы по дифениламину и сушились при 50—60 °С.

Железную солевую форму МКЦ получали путем ионообменного взаимодействия:



Сорбция катионов железа при получении солевой формы МКЦ проводилась, как предложено в [6], из 0,05 М раствора хлорного железа при модуле 1:50 г/мл в течение 24 ч при температуре 20 °С.

Оксид железа получали термоокислением железной соли МКЦ по реакции:



Температура отжига железной соли МКЦ определялась по данным термогравиметрии после завершения основных экзотермических эффектов и потери массы образца. Она составила 350 °С. По результатам рентгеноструктурного анализа продуктом отжига железной формы МКЦ являлся $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Степень чистоты синтезированного оксида железа, определенная с помощью атомного эмиссионного спектрального анализа, была не ниже марки «осч», несмотря на то, что для получения Fe-соли МКЦ использовалась соль FeCl_3 марки «ч» (см. табл. 1). Полученный оксид железа сохранял фактуру целлюлозного материала (ткани, волокна), но при слабом механическом воздействии легко превращался в порошок. Первичные частицы оксида железа имели субмикронные размеры, их удельная поверхность, определенная по методу [7], составляла 13,5 м²/г, тогда как соответствующее значение для промышленного оксида Fe_2O_3 марки «чда» ГОСТ 4173-77, взятого для получения сравнительных данных при проведении синтеза феррита цинка, оказалось равным 5,4 м²/г.*

* Далее промышленный и синтезированный оксиды железа будут обозначаться химическими формулами с добавлением символов «п» и «с» соответственно.

Высокая чистота Fe_2O_3 (с), образующегося при термическом разложении солевых форм МКЦ, связана с избирательностью сорбции данным ионитом катионов железа из раствора при солесоборазовании, вследствие чего содержание примесных катионов в полимерной матрице оказывается на один-два порядка меньше, чем в равновесном растворе.

Т а б л и ц а 1

Содержание примесей в образцах оксида железа (III), полученного термическим разложением железной солевой формы МКЦ и хлорида железа (III).

Примесные катионы	Fe_2O_3 из Fe-МКЦ	Fe_2O_3 из FeCl_3
Si	10^{-3}	10^{-2}
Mg	10^{-4}	10^{-2}
Ca	10^{-4}	$10^{-3} - 10^{-2}$
Al	10^{-4}	$10^{-3} - 10^{-2}$
Pb	10^{-4}	10^{-2}
Mn	10^{-4}	$10^{-3} - 10^{-2}$
Cu	10^{-4}	10^{-2}
Ni	10^{-4}	$10^{-3} - 10^{-2}$
Sn	10^{-4}	10^{-3}
Cr	—	$10^{-3} - 10^{-2}$
Ba	—	$10^{-4} - 10^{-3}$
Mo	—	10^{-4}

Полимерная матрица, выполняя роль носителя катионов железа, выступает одновременно в качестве «ультрадиспергатора», формирующегося в процессе ее разложения металлооксида, что в сочетании с низкой температурой синтеза исключает спекание образующихся частиц и их агрегацию. Этими обстоятельствами в конечном итоге определяется высокая дисперсность и удельная поверхность Fe_2O_3 (с) по сравнению с Fe_2O_3 (п).

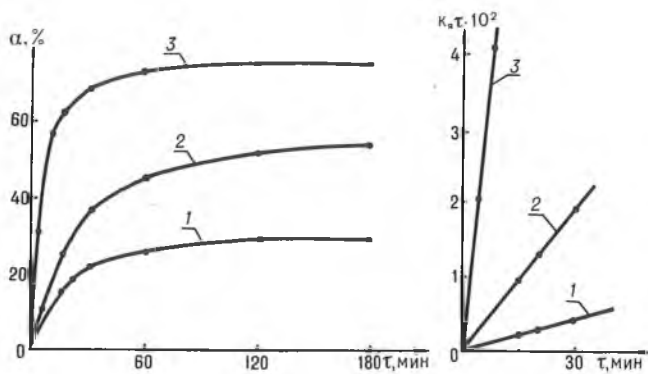
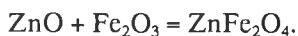


Рис. 1. Изменение степени превращения α смеси Fe_2O_3 (п) — ZnO (п) (1), $[0,1\text{Fe}_2\text{O}_3$ (с) + $0,9\text{Fe}_2\text{O}_3$ (п)] — ZnO (п) (2), Fe_2O_3 (с) — ZnO (п) (3), в зависимости от времени взаимодействия τ при температуре 770°C

Рис. 2. Изменение $\left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2 = k_g \tau$ в зависимости от времени нагревания смеси оксидов железа и цинка при 770°C (обозначения 1, 2, 3 см. на рис. 1)

Химическая активность Fe_2O_3 (с) определялась по протеканию твердофазной реакции образования феррита цинка:



Методика синтеза феррита цинка состояла в следующем: порошки оксидов цинка и железа, взятые в соотношении, необходимом для получения феррита цинка, гомогенизировались при перемешивании в агатовой ступке, прессовались в таблетки при давлении 200 кгс/см^2 и отжигались в определенном температурно-временном режиме. Степень превращения α смеси $\text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в ZnFe_2O_4 определялась по количеству непрореагировавшего ZnO и рассчитывалась по формуле:

$$\alpha = 1 - (m_1 - m_2) / 0,34 \cdot m_1,$$

где m_1 и m_2 — массы смеси до и после растворения в NH_4Cl соответственно. Растворение ZnO проводилось в 15 %-ном водном растворе NH_4Cl .

На рис. 1 приведены кинетические кривые образования феррита цинка с использованием смеси Fe_2O_3 (п) — ZnO (п) (кривая 1) и смесей, в которых частично или полностью заменен один из компонентов, в частности Fe_2O_3 (п) на Fe_2O_3 (с) (кривые 2 и 3).

Математическая обработка представленных на рис. 1 данных проведена с использованием уравнения Яндера, описывающего твердофазные реакции, лимитируемые диффузионными процессами. Как следует из рис. 2, при степенях превращения от 0 до 0,6 кинетические кривые представляют собой прямые линии. Константы скорости, определенные по тангенсу угла наклона прямой для каждой из смесей, приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Значения констант скорости образования феррита цинка

Состав смеси	Константа скорости, $\text{к} \cdot 10^{-3}, \text{мин}^{-1}$
1. Fe_2O_3 (п) — ZnO (п)	0,2
2. $[0,1\text{Fe}_2\text{O}_3$ (с) + $0,9\text{Fe}_2\text{O}_3$ (п)] — ZnO (п)	0,7
3. Fe_2O_3 (с) — ZnO (п)	4,8

Как видно из табл. 2 замена в смеси Fe_2O_3 (п) — ZnO (п) Fe_2O_3 (п) на Fe_2O_3 (с) приводит к существенному увеличению константы скорости реакции образования феррита цинка. Если для смеси 1 константа скорости составляет только $0,2 \cdot 10^{-3}$, то для смеси 3, состоящей из Fe_2O_3 (с) — ZnO (п), $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Замена в той же смеси ZnO (п) на ZnO (с) не приводит к заметному изменению константы скорости реакции. В этом случае константа скорости образования феррита цинка остается того же порядка, что и для Fe_2O_3 (п) — ZnO (п). Полученные результаты, очевидно, связаны с тем фактом, что из-за большей подвижности оксида цинка и отсутствия заметной растворимости Fe_2O_3 в ZnO имеет место односторонняя диффузия ионов цинка в фазу Fe_2O_3 с образованием феррита цинка на поверхности частичек Fe_2O_3 [8]. Вследствие этого величина поверхности частиц Fe_2O_3 будет определять степень превращения и константу скорости реакции.

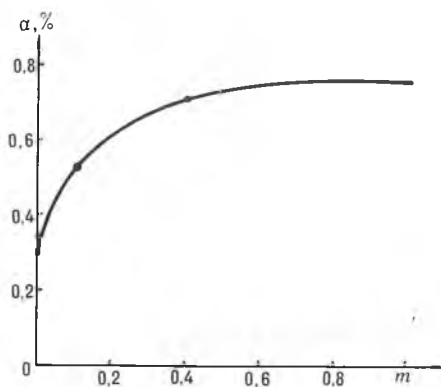


Рис. 3. Зависимость степени превращения α смеси $[m\text{Fe}_2\text{O}_3$ (с) + $(1 - m) \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ (п)] — ZnO (п) в феррит цинка от содержания m (мол. доля) Fe_2O_3 (с).

Дисперсность частиц ZnO и величина их удельной поверхности не оказывают заметного влияния на скорость реакции образования ZnFe_2O_4 , так как по [9] перенос ZnO в реакционную зону может происходить за счет транспорта его через газовую фазу. Летучесть же оксида цинка будет мало зависеть от его дисперсности и определяться главным образом температурой.

Дальнейшие исследования показали, что для увеличения степени превращения и скорости ферритообразования в смеси Fe_2O_3 (п) — ZnO (п) достаточно проводить частичную замену Fe_2O_3 (п) на Fe_2O_3 (с) (см. табл. 2 и рис. 3). Например, смесь 2 состава $[0,1\text{Fe}_2\text{O}_3$ (с) + $0,9\text{Fe}_2\text{O}_3$ (п)] — ZnO (п) при прочих равных условиях, по сравнению с составом Fe_2O_3 (п) — ZnO (п), уже имеет степень превращения в фазу ZnFe_2O_4 в 1,8 раза выше. Для состава $[0,35 \div 0,45 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (с) + $0,55 \div 0,65 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (п)] — ZnO (п) ее значение близко к тому, которое достигается для системы Fe_2O_3 (с) — ZnO (п) в выбранных условиях синтеза. Известно [10], что наряду с переносом оксида цинка через газовую фазу и конденсацией его на поверхности Fe_2O_3 перемещение реагирующих компонентов в реакционную зону может происходить также через кристаллическую решетку феррита цинка. Поэтому отмеченное нами повышение степени превращения и константы скорости реакции ферритообразования в системе $[m\text{Fe}_2\text{O}_3$ (с) + $(1-m)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (п)] — Zn (п) может быть объяснено тем, что ускоренное образование в начальный момент реакции фазы ZnFe_2O_4 за счет взаимодействия Fe_2O_3 (с) с ZnO (п) приводит к вовлечению в реакционную зону по механизму [10] дополнительных количеств реагирующих компонентов.

Таким образом, проведенные исследования показывают высокую активность оксида железа, синтезированного из железной соли МКЦ, в реакции образования феррита цинка и возможность получения хорошо спекающейся шихты из промышленных оксидов Fe_2O_3 и ZnO при частичной замене Fe_2O_3 (п) на Fe_2O_3 (с).

1. Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М., 1979.
2. Fresh D. L. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 10. P. 3198.
3. Esomatos G., Gleeveger F. // J. Amer. Ceram. Soc. 1960. V. 43. № 1. P. 48.
4. Башмаков И. А., Калинин Ю. В., Платон В. В. и др. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 3. С. 554.
5. Капущкий Ф. Н., Башмаков И. А., Капустян И. М. и др. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук. 1991. № 2. С. 22.
6. Ермоленко И. Н., Сафонова А. М. // Там же. 1975. № 5. С. 25.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинга. М., 1973.
8. Паньков В. В., Башкиров Л. А., Саксонов Ю. Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 5. С. 922.
9. Schnitt G., Reinert P. // Z. anorg. allgem. Chem. 1973. V. 398. P. 42.
10. Башкиров Л. А., Паньков В. В. Механизм и кинетика образования ферритов. Мн., 1988.

УДК 541.182

А. Л. РОГАЧ, З. М. АФАНАСЬЕВА, Г. П. ШЕВЧЕНКО

РЕГУЛИРОВАНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО СЕРЕБРА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ Ag^+ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Silver particles size regulation in the range 3—40 nm during chemical reduction of Ag^+ ions in aqueous solutions has been achieved by variation of Ag^+ concentration and reducer nature (sodium borohydride, glucose, formaldehyde). Polymer films contained silver particles with different size distribution can be used for the small silver particles spectral and colour properties investigation.

Водные коллоидные растворы и пленки, содержащие частицы высокодисперсного серебра, исследовались достаточно широко, однако интерес к ним, в том числе и как к модельным объектам оптических исследований, не ослабевает. Оптические свойства частиц высокодисперсного серебра определяются характером распределения по размерам,