



Научная статья

УДК 546.722/723-44

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-2-69-76

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИФЕРРИТА КАЛИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ДВУХЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ

А. Н. Дворецкая, Л. Г. Аниканова, Т. Н. Судзиловская, З. Г. Малышева,
Н. В. Дворецкий

Александра Николаевна Дворецкая, студент; Любовь Германовна Аниканова, канд. хим. наук, доцент; Татьяна Николаевна Судзиловская, канд. хим. наук, доцент; Зоя Геннадьевна Малышева, канд. хим. наук, доцент; Николай Витальевич Дворецкий, д-р хим. наук, профессор. Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, dvoretzkayaaleksandra@mail.ru, anikanoval@mail.ru, sudzilovskayatn@mail.ru, malyshevazg@mail.ru, dvoretскиin@mail.ru

Ключевые слова: полиферрит, промотор, двухзарядный катион, зарядовая компенсация, электронная проводимость, катионная проводимость, железооксидный катализатор

Аннотация. С целью выяснения механизма зарядовой компенсации и способа размещения легирующих добавок были синтезированы образцы β "-полиферритов калия с широким диапазоном мольной доли вводимых двухзарядных катионов. Для данных образцов измеряли электронную проводимость, катионную проводимость, проводили рентгенофазовый анализ (РФА). Выявлен механизм зарядовой компенсации в β "-полиферрите калия при легировании двухзарядными ионами кальция, стронция, магния, цинка. Механизмы зарядовой компенсации различаются в зависимости от радиуса вводимого двухзарядного иона. Результаты измерения катионной проводимости β "-полиферритов калия показали, что крупные катионы кальция и стронция снижают подвижность ионов калия. Такие добавки не только перспективны для повышения механической прочности и термостабильности гранул катализатора, но и увеличивают химическую устойчивость гранул контакта. Коррозионная стойкость гранул является критическим параметром, определяющим срок эффективного функционирования катализатора. Данные по электронной проводимости позволяют заключить, что внедрение катионов Mg^{2+} , Zn^{2+} резко снижает электронный обмен в структуре β "-полиферрита калия, что неизбежно должно привести к дезактивации катализатора, в то время как ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} не снижают скорость переноса электронов. Использование предлагаемого подхода позволит интенсифицировать исследовательский процесс.

Для цитирования:

Дворецкая А.Н., Аниканова Л.Г., Судзиловская Т.Н., Малышева З.Г., Дворецкий Н.В. Электропроводность полиферрита калия, легированного двухзарядными катионами // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 2. С. 69-76 URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5176/view>



Введение

Полиферрит калия со структурой типа β'' -глинозёма является активной фазой промотированных железооксидных катализаторов дегидрирования алкилароматических и олефиновых углеводородов. На поверхности β'' -полиферрита калия реализуется максимальная концентрация активных центров дегидрирования [1-3]. $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ обладает набором уникальных свойств. Он является твёрдым электролитом, высокая электропроводность которого обеспечивается электронной и катионной составляющими. Катионная проводимость обусловлена повышенной подвижностью ионов калия в, так называемых, катионпроводящих слоях. Эти слои характеризуются рыхлой кислородной упаковкой (заполнение составляет $2/3$ от числа доступных позиций), в пределах которой свободно перемещаются катионы щелочного металла [2, 4]. Электронная проводимость обеспечивается интенсивным электронным обменом $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ в структуре полиферрита. Следует подчеркнуть, что такой обмен свойственен только структуре каталитически активной фазы – β'' -полиферриту калия [3], т.е. $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Твёрдые электролиты представляют собой класс твердофазных материалов с набором характеристик, которые определяют широкие перспективы их использования в различных отраслях науки и промышленности. Полиферритные системы, как и другие типы твёрдых электролитов, обладающие регулируемой катионной подвижностью, характеризуются высокой термостабильностью и широким диапазоном варьирования электронной проводимости. Выяснение механизма катионной проводимости весьма актуально для разработки теоретических положений массопереноса в каталитически активных полиферритных системах, управления миграцией щелочного промотора по объёму твердофазного катализатора. Наличие электронного обмена является необходимым условием проявления данным материалом каталитических свойств в окислительно-восстановительных процессах, к которым относится реакция дегидрирования. Величина электронной проводимости может служить представительным параметром каталитической активности полиферрита, на основании которого можно предсказать эффективность разрабатываемого катализатора, оптимизировать количество вводимых легирующих добавок. Причём нужную информацию можно получить, не прибегая к трудоёмким и затратным каталитическим испытаниям. Катионная проводимость полиферрита непосредственно связана с миграцией и эмиссией щелочного промотора [5]. Данные по катионной проводимости $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ позволяют спрогнозировать коррозионную стойкость каталитически активной фазы и срок службы катализатора.

Добавки, вводимые для улучшения каких-либо свойств катализатора, как правило, обладают двойственным эффектом, то есть могут негативно сказываться на других эксплуатационных характеристиках контакта [6-10].

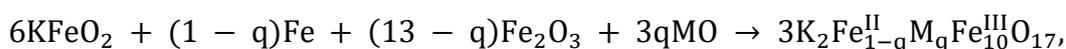
Таким образом, выяснение способа распределения и механизма действия добавок, вводимых в сложную гетерогенную систему, является актуальной проблемой.

Цель работы – выяснение влияния добавок двухзарядных катионов на электронную и катионную проводимость полиферрита калия типа β'' -глинозёма.

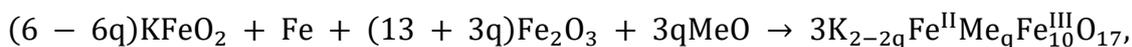


Основная часть

Смеси моноферрита калия, гематита, добавок и металлического железа, полученного карбонильным способом, готовили тщательным перетиранием в агатовой ступке под слоем диэтилового эфира в боксе, заполненном осушенным воздухом. Использовали гематит особой чистоты (массовая доля основного вещества $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не менее 99,98%), применяемый в микроэлектронике. Полученные смеси, не вынося из бокса, таблетировали с помощью лабораторного пресса. Исходный моноферрит готовили прокалкой смеси карбоната калия с оксидом железа в эквимольном соотношении при температуре 970 К в течение 4 часов. Исходные вещества для приготовления таблеток брали в соотношениях, удовлетворяющих следующим уравнениям:



где М – Mg, Zn;



где Me – Ca, Sr.

Параметр q варьировали в диапазоне 0–0,40.

Магний и цинк вводили в состав исходных смесей в виде оксидов. Кальций и стронций брали в форме карбонатов.

Таблетки помещали в тигель, засыпали сверху порошком того же состава, что и таблетки, и прокаливали при температуре 1070 К в муфельной печи в атмосфере азота в течение 6 часов.

После прокалки образцы переносили в герметичный бокс и охлаждали в токе инертного газа. Рентгенофазовый анализ образцов полиферрита проводили на приборе ДРОН-УМ1; излучение $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ ($\lambda = 179,02$ нм).

РФА подтвердил, что таблетированные образцы после прокалки представляют собой однофазный полиферрит типа β'' -глинозёма. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии потерь щелочных металлов не наблюдалось.

Электронную проводимость таблеток измеряли при температуре 570 К на установке комплексного импеданса, созданной по схеме, представленной в работе Нарики [11].

Для выяснения механизма зарядовой компенсации, способа размещения легирующих добавок были синтезированы образцы β'' -полиферритов калия с широким диапазоном мольной доли вводимых двухзарядных катионов. Для данных образцов измеряли электронную проводимость, катионную проводимость, проводили рентгенофазовый анализ.

Установлено, что при увеличении доли легирующих двухзарядных ионов Mg, Zn, происходит падение электронной проводимости полиферрита калия типа β'' -глинозема (рис. 1).

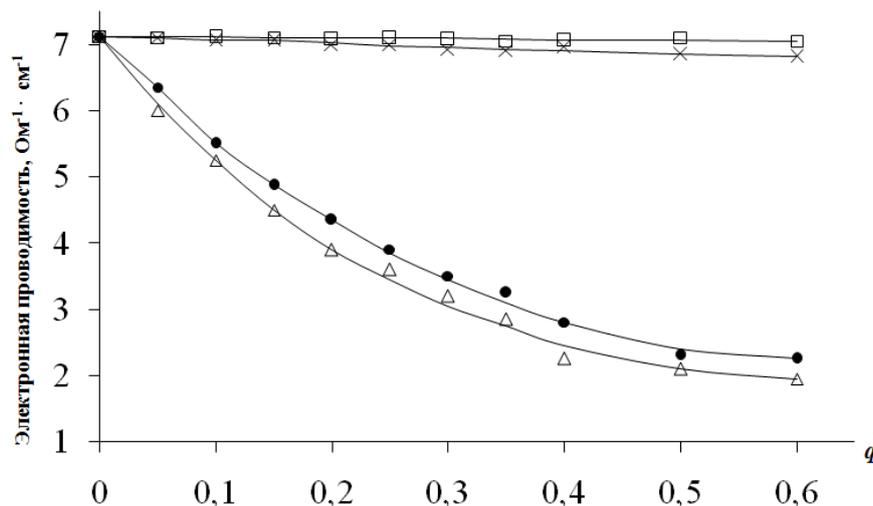


Рис. 1. Электронная проводимость полиферритов в зависимости от содержания легирующего иона: □ – Sr; x – Ca; • – Zn; Δ – Mg

Этот эффект связан со снижением концентрации двухзарядного железа в полиферритной системе, увеличением расстояния между двух- и трехзарядными ионами железа, приводящим к падению интенсивности электронного обмена между $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$.

Полученные данные можно объяснить, учитывая тот факт, что верхний предел изоморфной замещаемости в октаэдрических пустотах кислородной ионной решётки составляет 99 пм [8]. Радиусы легирующих двухзарядных ионов Mg, Zn меньше данного предела и, следовательно, ионы могут входить в шпинелеподобный блок и замещать в нём двухзарядное железо. То есть ионы Mg и Zn, размер которых сопоставим с радиусом Fe^{2+} (табл. 1), могут входить в шпинелеподобный блок и замещать двухзарядное железо в этих позициях.

Таблица 1. Эффективные радиусы двухзарядных ионов, входящих в структуру β'' -полиферрита калия [13]

Ионы	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Радиус, пм	104	112	66	74	80	67

Снижение интенсивности электронного обмена в структуре $\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ в результате легирования катионами магния и цинка негативно сказывается на каталитической активности полиферрита [12]: падает концентрация селективных активных центров на поверхности, уменьшается селективность действия катализатора.

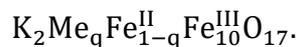
Введение двухзарядных катионов Ca и Sr в структуру полиферрита практически не сказывалось на электронной проводимости (см. рис. 1). Следовательно, данные легирующие ионы не способны замещать двухзарядное железо, вследствие чего было сделано предположение, что ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} не входят в шпинельный блок, а размещаются в межблочном пространстве или создают отдельную фазу.

Однофазная система реализуется, если соотношение компонентов удовлетворяет формуле $\text{K}_{2-2q}\text{Me}_q\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{10}\text{O}_{17}$.

В связи с этим был предложен другой механизм зарядовой компенсации, который учитывал то предположение, что ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} входят в межблочное пространство, замещая ионы калия



Полученные результаты позволяют утверждать, что механизм зарядовой компенсации полиферрита калия, легированного двухзарядными малого радиуса можно представить как



Установленные нами формулы отражают различные механизмы зарядовой компенсации в полиферрите калия, а также различные способы размещения легирующей добавки в структуре $\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 2).

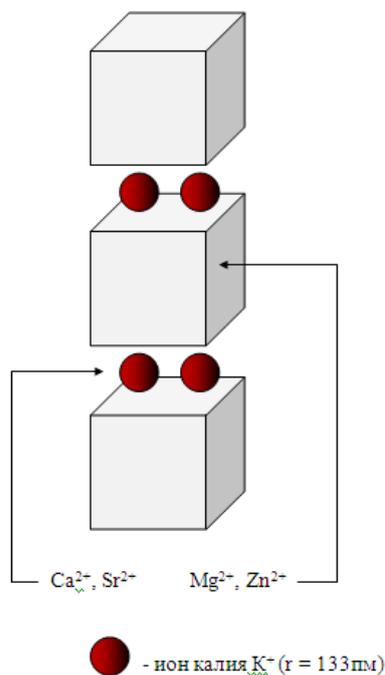


Рис. 2. Размещение легирующих двухзарядных ионов в элементарной ячейке полиферрита калия

Таким образом, размещение данных ионов, при котором будет сохраняться целостность структуры, возможно только в межблочном пространстве (см. табл. 1, рис. 2). Это означает, что в отличие от ионов магния и цинка, катионы кальция и стронция не снижают интенсивности электронного обмена в структуре полиферрита. Легирование катионами Ca^{2+} и Sr^{2+} не должно сказываться на каталитической активности $\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$.

На основании результатов измерения катионной проводимости можно заключить, что образцы, содержавшие ионы кальция и стронция, снижали катионную проводимость, в отличие от образцов с добавками магния и цинка, которые на катионную проводимость не влияли (рис. 3). Наибольшее снижение наблюдается у образцов, содержащих ионы стронция. Полученные данные по катионной проводимости можно объяснить разным размещением ионов в структуре полиферрита (см. рис. 2).

Любые вводимые двухзарядные ионы, радиусы которых не превышают 99 пм, будут размещаться в шпинелеподобном блоке таким же образом, как магний и цинк, замещая двухзарядное железо и не снижая катионную проводимость. Катионы кальция и стронция с радиусом более 99 пм располагаются в межблочном пространстве и снижают катионную проводимость полиферрита (см. рис. 3).

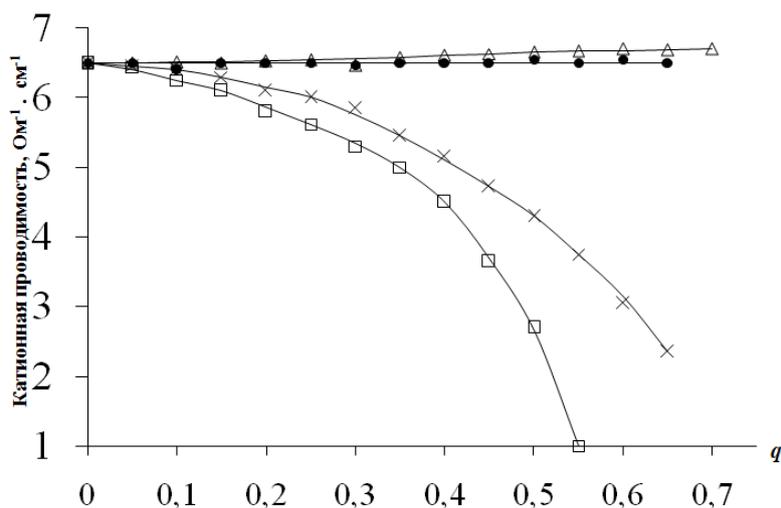


Рис. 3. Катионная проводимость β'' -полиферритов состава $K_2Me_qFe^{II}_{1-q}Fe^{III}_{10}O_{17}$ и $K_{2-2q}Me_qFe^{II}Fe^{III}_{10}O_{17}$ в зависимости от содержания легирующего иона (Me): □ – Sr; x – Ca; • – Zn; Δ – Mg

Для полиферритов, легированных кальцием и стронцием, падение катионной проводимости происходит за счёт двух факторов: снижения числа носителей заряда и уменьшения их подвижности. Из формулы, отражающей механизм зарядовой компенсации $K_{2-2q}Me_qFe^{II}Fe^{III}_{10}O_{17}$, следует, что внедрение ионов кальция или стронция сопровождается быстрым уменьшением количества ионов калия. Количество ионов-носителей заряда падает, замена иона щелочного металла на ион щелочноземельного снижает катионную проводимость.

Вероятно, двухзарядные ионы щелочноземельных металлов не обладают достаточной подвижностью, чтобы компенсировать уменьшение концентрации калия и обеспечить высокий уровень катионной проводимости.

Кроме того, при достижении некоторой критической концентрации щелочноземельных ионов в межблочном пространстве начинается подготовка к перестройке структуры полиферрита типа β'' -глинозёма в гексагональную структуру типа магнетоплюмбита. По-видимому, этот процесс приводит к снижению ширины катионпроводящего слоя и последующему объединению шпинелеподобных блоков. Структурные особенности сформировавшегося магнетоплюмбита не предполагают наличия заметной катионной проводимости. Этим фактом объясняется резкое падение катионной проводимости β'' -полиферритов, легированных кальцием и особенно стронцием, при переходе коэффициентом q отметки 0,4.

Катионная проводимость β'' -полиферрита является представительным параметром для оценки подвижности ионов калия в пределах катионпроводящего слоя. В свою очередь, подвижность катионов калия связана с лёгкостью эмиссии щелочного промотора, а значит с коррозионной устойчивостью β'' -полиферрита – способностью катализатора функционировать, несмотря на неблагоприятное воздействие реакционной среды и присутствие каталитических ядов [5]. Входя в межблочное пространство ионы Ca^{2+} или Sr^{2+} , снижают подвижность ионов щелочного промотора и препятствуют его эмиссии в процессе эксплуатации катализатора. Таким образом, введение в структуру ионов Ca^{2+} или Sr^{2+} целесообразно не только для повышения



механической прочности и термостабильности гранул катализатора [14], но и для увеличения химической устойчивости гранул контакта [12].

Уровень электронной проводимости служит представительным параметром, позволяющим прогнозировать каталитические характеристики синтезируемого материала. Использование таких измерений позволит значительно сократить трудоёмкость экспериментов по оценке эффективности новых промоторов и модифицированию катализаторов, сделает процесс более оперативным за счёт отказа от долгосрочных каталитических испытаний.

Выводы и рекомендации

Выявлен механизм зарядовой компенсации в β'' -полиферрите калия при легировании двухзарядными ионами кальция, стронция, магния, цинка. Механизмы зарядовой компенсации различаются в зависимости от радиуса вводимого двухзарядного иона и описываются формулами $K_2Me_qFe^{II}_{1-q}Fe^{III}_{10}O_{17}$ – для катионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , сопоставимых по размеру с ионом Fe^{2+} , и $K_{2-2q}Me_qFe^{II}Fe^{III}_{10}O_{17}$ – для больших ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} , чей размер превышает 99 пм – верхний предел изоморфной замещимости в кислородной ионной кристаллической решётке. Указанный эффект связан с различным способом размещения добавок в структуре β'' -полиферрита. Установлено, что крупные легирующие ионы распределяются в межблочном пространстве, а катионы, сопоставимые по размеру с двухзарядным железом, замещают его в шпинелеподобном блоке. Результаты измерения катионной проводимости β'' -полиферритов калия показали, что крупные катионы кальция и стронция снижают подвижность ионов калия. То есть указанные добавки перспективны не только для повышения механической прочности и термостабильности гранул катализатора, но и для увеличения химической устойчивости гранул контакта. Коррозионная стойкость гранул является критическим параметром, определяющим срок эффективного функционирования катализатора.

Данные по электронной проводимости позволяют заключить, что внедрение катионов Mg^{2+} , Zn^{2+} резко снижает электронный обмен в структуре β'' -полиферрита калия, что неизбежно должно привести к дезактивации катализатора, в то время как ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} не снижают скорость переноса электронов. Использование предлагаемого подхода позволит интенсифицировать исследовательский процесс, основываясь на том факте, что материалы с низкой электронной проводимостью бесперспективны в качестве катализаторов для окислительно-восстановительных процессов, к которым относится, в частности, дегидрирование.

Список источников

1. **Joseph Y., Ketteler G., Kuhrs C., Ranke W., Weiss W., Schlögl R.** On the Preparation and Composition of Potassium Promoted Iron Oxide Model Catalyst Films // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. Vol. 18, no. 3. P. 4141-4153. DOI: 10.1039/B104263G.
2. **Ketteler G., Ranke W., Schlögl R.** Potassium-Promoted Iron Oxide Model Catalyst Films for the Dehydrogenation of Ethylbenzene: An Example for Complex Model Systems // *Journal of Catalysis*. 2002. Vol. 212, no. 1. P. 104-111. URL: <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3785>



3. Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Малышева З.Г. Типы активных центров на поверхности промотированного железоксидного катализатора // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61, № 6. С. 61-68. URL: <http://dx.doi.org/10.6060/tcct.20186106.5658>
4. Kotarba A., Kruk I., Sojka Z. Energetics of Potassium Loss from Styrene Catalyst Model Components: Reassignment of K Storage and Release Phases // *Journal of Catalysis*. 2002. Vol. 211, no. 1. P. 265-272. URL: <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3725>
5. Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В. Стабилизация щелочных промоторов в структуре железоксидных катализаторов дегидрирования // *Катализ в промышленности*. 2016. Т. 16, № 1. С. 29-36. URL: <http://dx.doi.org/10.18412/1816-0387-2016-1-29-36>
6. Kotarba A., Rożek W., Serafin I., Sojka Z. Reverse Effect of Doping on Stability of Principal Components of Styrene Catalyst: $KFeO_2$ and $K_2Fe_{22}O_{34}$ // *Journal of Catalysis*. 2007. Vol. 247, no. 2. P. 238-244. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.02.009>
7. Meima G.R., Menon P.G. Catalyst Deactivation Phenomena in Styrene Production // *Applied Catalysis A: General*. 2001. Vol. 212. P. 239-245. URL: <https://ru.scribd.com/document/342010350/Catalyst-Deactivation-Phenomena-in-Styrene>
8. Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В. Распределение щелочных промоторов в структуре железоксидного катализатора дегидрирования // *Катализ в промышленности*. 2012. № 4. С. 18-23. URL: <https://www.catalysis-kalvis.ru/jour/article/view/48/45>
9. Abe K., Ohshima M., Kurokawa H., Miura H. Effect of addition of Ce to Fe-K mixed oxide catalyst in dehydrogenation of ethylbenzene // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 2010. Vol. 53, no. 2. P. 89-94. DOI: 10.1627/jpi.53.89.
10. Abe K., Kano Yu., Ohshima M., Kurokawa H., Miura H. Effect of adding Mo to Fe-Ce-K mixed oxide catalyst on ethylbenzene dehydrogenation // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 2011. Vol. 54, no. 5. P. 338-343. DOI: 10.1627/jpi.54.338.
11. Nariki S., Ito S., Uchinokura K., Yoneda N. Formation of β -, β'' -and β''' -Alumina Type Ferrites in $Rb_2O-Fe_2O_3$ and $Cs_2O-Fe_2O_3$ Systems and Ionic Conduction of β - and β'' - Phases // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1988. Vol. 96, no. 1110. P. 186-192. URL: <https://doi.org/10.2109/jcersj.96.186>
12. Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В. Влияние добавок двухзарядных ионов на активность и химическую устойчивость каталитически активных ферритов калия // *Катализ в промышленности*. 2020. Т. 20, № 1. С. 33-39. URL: <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-1-33-39>
13. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и её использование для определения потенциалов ионизации // *Вестник моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2008. Т. 49, № 6. С. 363-384. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/pochti-polnaya-sistema-srednih-ionnyh-kristallograficheskikh-radiusov-i-ee-ispolzovanie-dlya-opredeleniya-potentsialov-ionizatsii/viewer>
14. Дворецкая А.Н., Аниканова Л.Г., Судзиловская Т.Н., Малышева З.Г., Дворецкий Н.В. Формирование керамической структуры промотированного железоксидного катализатора // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, № 3. С. 8-16. URL: <https://doi.org/10.52957/2782-1900-2024-4-3-8-16>

Поступила в редакцию 13.05.2024

Одобрена после рецензирования 21.05.2024

Принята к опубликованию 22.05.2024