

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ МАГНІТНОЮ СТРУКТУРОЮ ТА КАТАЛІТИЧНОЮ АКТИВНІСТЮ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O₄
 Татарчук Т.Р., Лісняк С.С.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
 tatar_ch@inbox.ru

Накопичення експериментальних даних по каталітичних властивостях систем має важливе практичне та теоретичне значення для розробки науково обґрунтованих методів створення каталізаторів із заданими властивостями.

В системі Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O₄ отримано тверді розчини із значеннями y = 0 ÷ 1 (з кроком 0,1). Рентгенофазовий аналіз (ДРОН-2.0, Fek_α – випромінювання) підтвердив утворення сполук шпінельної структури (пр.гр. Fd3m); хімічний фазовий аналіз показав відсутність непрореагованого ZnO. Вимірювання намагніченості насичення проводились з використанням методу Сексмита. Каталітична активність зразків літій-цинкових феритів досліджувалась на установці проточного типу при ізотермічних витримках в інтервалі температур 673 – 873 К на модельній реакції окиснення карбон (II) оксиду (табл.). Питома поверхня досліджуваних зразків вимірювалась по низькотемпературній адсорбції азоту.

Таблиця. Кінетичні характеристики реакції окиснення СО (при стехіометричному співвідношенні компонентів газової суміші) та намагніченість насичення зразків феритів

Кристалохімічна формула фериту	Намагніченість насичення, $\overline{\mu_B}$	$\nu \cdot 10^{-6}$, моль/(м ² ·с)			E _a , кДж/моль
		673 К	773 К	873 К	
Fe _A ³⁺ [Li _{0,5} Fe _{1,5} ³⁺] _B (O ₄ ²⁻) _O	2,70	1,51	2,48	5,31	30,64
(Zn _{0,01} ²⁺ Fe _{0,99} ³⁺) _A [Zn _{0,09} ²⁺ Li _{0,45} Fe _{1,46} ³⁺] _B (O ₄ ²⁻) _O	3,25	2,01	3,3	7,1	30,68
(Zn _{0,04} ²⁺ Fe _{0,96} ³⁺) _A [Zn _{0,16} ²⁺ Li _{0,40} Fe _{1,44} ³⁺] _B (O ₄ ²⁻) _O	3,85	1,55	2,66	5,40	30,42
(Zn _{0,21} ²⁺ Fe _{0,79} ³⁺) _A [Zn _{0,09} ²⁺ Li _{0,35} Fe _{1,56} ³⁺] _B (O ₄ ²⁻) _O	4,30	0,95	1,63	3,26	30,05
(Zn _{0,40} ²⁺ Li _{0,03} ⁺ Fe _{0,57} ³⁺) _A [Li _{0,27} Fe _{1,73} ³⁺] _B (O ₄ ²⁻) _O	4,40	1,67	2,98	5,87	30,63
(Zn _{0,50} ²⁺ Li _{0,09} ⁺ Fe _{0,41} ³⁺) _A [Li _{0,16} Fe _{1,84} ³⁺] _B (O ₄ ²⁻) _O	3,85	1,53	2,84	5,37	30,60
(Zn _{0,60} ²⁺ Li _{0,10} ⁺ Fe _{0,30} ³⁺) _A [Li _{0,10} Fe _{1,90} ³⁺] _B (O ₄ ²⁻) _O	3,00	1,62	2,87	5,40	29,34
(Zn _{0,70} ²⁺ Li _{0,07} ⁺ Fe _{0,23} ³⁺) _A [Li _{0,08} Fe _{1,92} ³⁺] _B (O ₄ ²⁻) _O	1,80	2,22	3,99	7,37	29,24
(Zn _{0,80} ²⁺ Li _{0,05} ⁺ Fe _{0,15} ³⁺) _A [Li _{0,05} Fe _{1,95} ³⁺] _B (O ₄ ²⁻) _O	0	3,17	5,90	10,24	28,48
(Zn _{0,90} ²⁺ Li _{0,02} ⁺ Fe _{0,08} ³⁺) _A [Li _{0,03} Fe _{1,97} ³⁺] _B (O ₄ ²⁻) _O	0	3,95	8,38	13,29	29,59
Zn _A ²⁺ [Fe ₂ ³⁺] _B (O ₄ ²⁻) _O	0	2,43	5,84	6,80	25,08

Примітка. А, В – тетраедричні та октаедричні позиції в структурі шпінелі, О – позиції оксигену, ν - швидкість реакції окиснення, $\overline{\mu_B}$ - магнетони Бора.

Оскільки в октаедричній підрешітці феритів (за теорією Нееля) проявляється антиферромагнетизм, в роботі проведено розрахунок кількості антиферромагнітного заліза, магнітний момент якого направлений протилежно магнітному моменту решти октаедричних іонів Fe³⁺, що повністю узгоджується із експериментальними даними. Зниження каталітичної активності пояснюється нами тим, що магнітне поле фериту зв'язує парамагнітний газоподібний оксиген; поверхнева активність останнього при цьому зменшується і це призводить до зниження каталітичної активності при максимумі намагніченості. Наступне підвищення каталітичної активності відбувається за рахунок точкових дефектів (тетраедричного літію).