

М.А.Зиновик, Е.В.Зиновик

ТЕРМОДИНАМИКА ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ СИСТЕМЫ $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4$

Проведен физико-химический анализ реакций, протекающих при формировании твердых растворов со структурой шпинели в системе $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4$. Для одноподобных шпинелей $\text{M}^{2+}\text{—Mn}_2^{3+}\text{O}_4$ установлено линейное изменение отклонения (в %) стандартной энтропии S_{298}° от правила аддитивности в зависимости от энтальпии перехода катиона M^{2+} из тетраэдрического окружения в октаэдрическое, которое позволило впервые найти для CoMn_2O_4 $S_{298}^{\circ} = 156.7$ Дж/моль·К. Показано, что при температуре синтеза направление реакции образования шпинели определяется направлением происходящей при этом реакции ионных превращений; энергия смешения не изменяет установленное таким путем направление процесса. Результаты работы подтверждают физико-химическую обоснованность термодинамического метода прогнозирования свойств шпинелей.

ВВЕДЕНИЕ. Твердые растворы со структурой шпинели на основе оксидов переходных металлов обладают практически неограниченным изоморфизмом и специфической способностью саморегулироваться в отношении фазовой однородности и стехиометрии состава, что позволяет синтезировать однофазные шпинели с требуемой нестехиометрией и в условиях неконтролируемых отклонений от заданного состава, неизбежных в производстве [1, 2]. Высокая однородность, а также многообразие по химическому составу и свойствам обеспечили применение таких шпинелей в качестве функциональных материалов для изготовления элементов радиоэлектронной техники с высокими свойствами [3–7]. Более широкому их использованию препятствует недостаточная изученность из-за отмеченного многообразия шпинелей и возрастания трудоемкости экспериментальных исследований по мере усложнения состава. Поэтому актуальны теоретические и полуэмпирические методы прогнозирования свойств шпинелей, получения зависимостей состав—свойство, исходя из минимального количества исходных данных [8, 9]. Для решения проблемы нами разработан термодинамический метод, который опробован на ряде систем и дал положительные результаты [10, 11]. Метод заключается в установлении термодинамическим расчетом участков твердых растворов с аддитивными структурно малочувствительными свойствами, в которых компонентами, определяющими свойства, являются соединения,

расположенные в их вершинах. Причиной формирования таких участков является самопроизвольное движение системы к устойчивому состоянию за счет протекания энергетически выгодных ионных превращений с образованием реальных компонентов раствора — химических соединений. Поэтому критерием образования соединений и указанных участков растворов является уменьшение энергии Гиббса происходящих при этом реакций ионных превращений ΔG_T° (и.п.) [10, 11].

При прогнозировании зависимостей состав—свойство с помощью этого метода исходят из направления прохождения реакции ионных превращений, которое устанавливают по знаку ΔG_T° (и.п.) без учета энергии смешения ΔG_T° (см.) [10, 11]. Очевидно, что такое допущение можно считать обоснованным, если при температуре синтеза направление реакции ионных превращений совпадает с направлением реакции образования шпинельного раствора (оксида) ΔG_T° (обр.).

Цель работы — физико-химическое обоснование метода путем определения количественных соотношений между энергиями Гиббса процессов, протекающих при формировании шпинельных оксидов, и установления степени их влияния на направление реакций образования шпинелей.

В качестве объектов исследования выбраны оксиды со структурой шпинели системы $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4$. Все оксиды содержат переходные металлы, поэтому являются хорошей моделью для

проверки справедливости термодинамического метода прогнозирования свойств шпинелей.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. На рис. 1 представлена область твердых растворов со структурой шпинели в системе $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4$. В работе [12] показано, что она разбивается на три участка растворов, ограниченных на рис. 1 жирными линиями (треугольники А, С и четырехугольник В), с аддитивными свойствами.

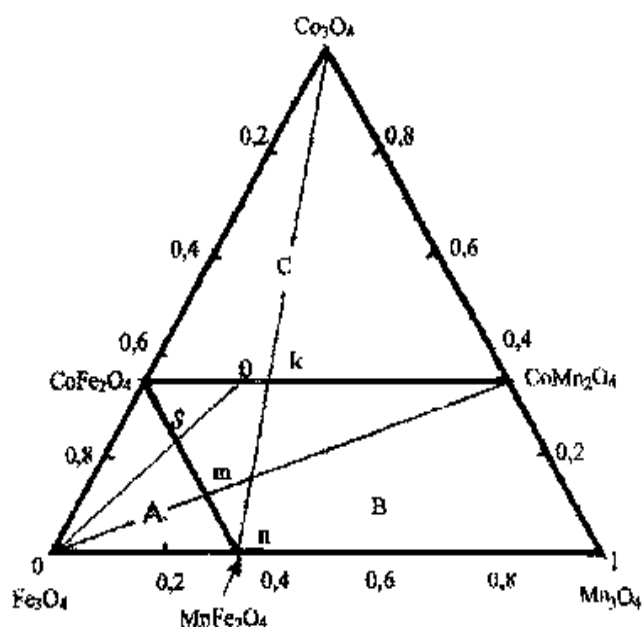
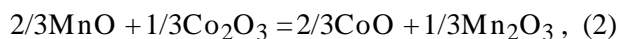
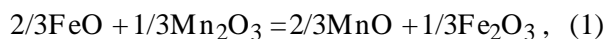
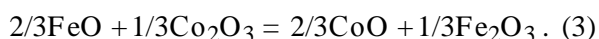


Рис. 1. Область твердых растворов со структурой шпинели в системе $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4$.

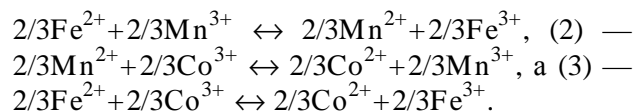
При переходе из одного участка в другой изменяются катионный состав раствора и обусловленный им характер концентрационной зависимости свойств [10–12]. Это имеет место потому, что в твердых растворах бинарных систем $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{—MnFe}_2\text{O}_4$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{—CoMn}_2\text{O}_4$ (рис. 1), разделяющих указанные участки, происходят оксидные и ионные превращения, описываемые соответственно уравнениями:



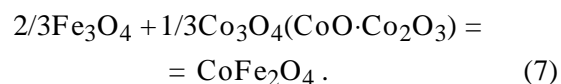
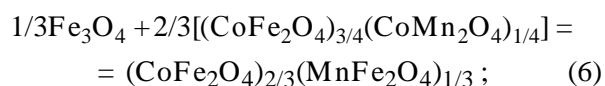
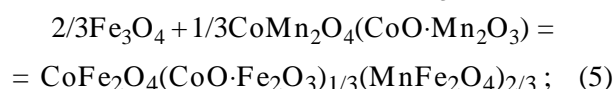
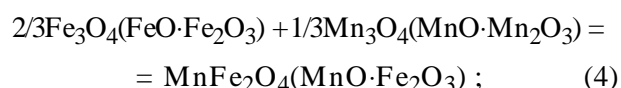
а в области состава CoFe_2O_4 — уравнением



Процессы (1)–(3) протекают слева направо [12]. Уравнению (1) отвечает ионное превращение

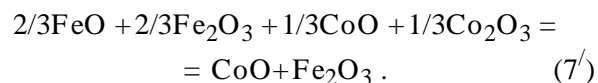
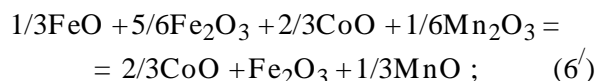
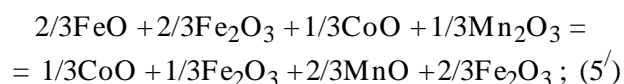
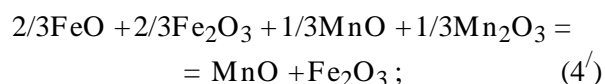


Уравнения (1), (2) отражают характер оксидных и ионных изменений в любой точке указанных систем. Покажем это. Так, процессы образования шпинельных оксидов составов в точках n , m , s и CoFe_2O_4 (рис. 1) можно выразить соответственно уравнениями:

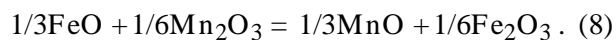


В квадратных скобках записан состав в точке o (рис. 1).

Если не учитывать смешение оксидов и образование шпинелей, как в [10–12], то уравнения (4)–(7) можно соответственно записать через простейшие свободные оксиды следующим образом:



После сокращения одинаковых оксидов (4'), (5') дают уравнение (1), (7') — уравнение (3), а (6') — уравнение



Уравнение (8) — это сокращенное на 2 уравнение (1), поэтому они идентичны.

Реакция (1) показывает долю оксидов (ионов), которая претерпевает превращение при образовании шпинелей в количестве 1 моль в точках n, m ; реакция (8) — в точке s , а (3) — в точке

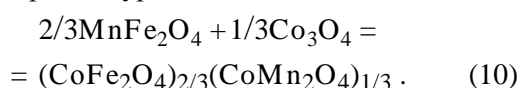
CoFe₂O₄. Остальная часть оксидов (сокращенная) смешивается и участвует в образовании шпинелей без указанных превращений.

Уравнение (2) получено из реакции



Реакция (9) отражает получение соединения CoMn₂O₄ (рис. 1) аналогично реакциям (4), (7), описывающим образование соединений MnFe₂O₄, CoFe₂O₄.

Формирование шпинели в точке *k* (рис. 1) можно выразить уравнением:



Опуская смешение, получаем также уравнение (2).

Таким образом, уравнения (1)–(3) отражают характер оксидных (ионных) превращений в шпинельных твердых растворах системы Co₃O₄—Mn₃O₄—Fe₃O₄. Поэтому энергетику оксидных (ионных) превращений будем оценивать термодинамическим анализом реакций (2), (3)*, а энергетику образования шпинельных растворов — реакций (7), (9). Последние реакции учитывают все виды процессов, которые происходят при синтезе шпинелей CoMn₂O₄, CoFe₂O₄. Тогда неучтенную при определении направления реакции часть энергии (назовем ее энергией смешения) можно найти по разности между энергиями Гиббса реакций образования шпинелей и реакций ионных превращений:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 \text{ (см.)} = \\ = \Delta G_T^0 \text{ (обр.)} - \Delta G_T^0 \text{ (и.п.)}. \quad (11) \end{aligned}$$

Температурную зависимость энергии Гиббса реакций находили по уравнению [14]:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 + \sum [n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{i\text{кон}} - \sum [n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{i\text{нач}} - \\ - T \sum [n_i (S_T^0 - S_{298}^0)_{i\text{кон}} + \\ + T \sum [n_i (S_T^0 - S_{298}^0)_{i\text{нач}}]. \quad (12) \end{aligned}$$

Высокотемпературные составляющие энтальпии ($H_T^0 - H_{298}^0$) и энтропии ($S_T^0 -$

S_{298}^0) заимствованы из работ [15, 16]. Изменения стандартных энтальпии ΔH_{298}^0 и энтропии ΔS_{298}^0 реакций определяли по уравнениям [14]:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (n_i \cdot \Delta H_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum (n_i \cdot \Delta H_{i,298}^0)_{\text{нач}}; \quad (13)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_i \cdot S_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum (n_i \cdot S_{i,298}^0)_{\text{нач}}. \quad (14)$$

Для сравнительной оценки результатов, а также в тех случаях, когда высокотемпературные составляющие отсутствовали, использовали известное приближенное уравнение:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (15)$$

Необходимые для расчетов справочные данные брали из работы [17]. Недостающую стандартную энтропию S_{298}^0 шпинели CoMn₂O₄ определяли с помощью правила аддитивности Коппа–Неймана, согласно которому, например, теплоемкость двойного оксида можно представить в виде суммы теплоемкостей простых оксидов [18]:

$$C_p(\text{AO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) = C_p(\text{AO}) + C_p(\text{B}_2\text{O}_3).$$

Результаты применения правила аддитивности к энтропии однопипных смешанных шпинелей $\text{M}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4$, в которых катионы M^{2+} располагаются в тетраэдрическом А и в октаэдрическом В окружениях, представлены в таблице. Видно, что значения S_{298}^0 , вычисленные по правилу аддитивности, для всех шпинелей в различной степени превышают экспериментальные значения. Важно, что процентные выражения разностей меж-

Энтропия шпинелей $\text{M}^{2+}\text{Mn}_2\text{O}_4$ и правило аддитивности энтропии

Шпинель	S_{298}^0 , Дж/моль·К [17]		$\Delta = \text{II} - \text{I}$	$\Delta, \% = \frac{\text{II} - \text{I}}{\text{I}} \cdot 100$
	Эксперимент (I)	S (MO) + S (M ₂ O ₃) (II)		
CuMn ₂ O ₄	146.4 ± 16.7	153.1 ± 2.5	6.7	4.6
NiMn ₂ O ₄	142.3 ± 16.7	148.4 ± 2.5	6.1	4.3
CoMn ₂ O ₄	156.7**	163.2 ± 2.5	6.5*	4.2**
CdMn ₂ O ₄	159.0 ± 16.7	165.3 ± 2.5	6.3	4.0

* Рассчитано из значений $\Delta, \%$ и $S_{298}^0(\text{MO}) + S_{298}^0(\text{M}_2\text{O}_3)$;
** найдено из рис. 2.

* Термодинамический анализ реакций (1), (4) проведен ранее [13].

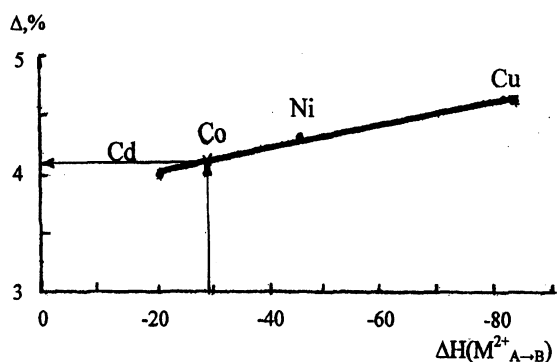


Рис. 2. Отклонение энтропии шпинелей $M^{2+}Mn_2^{3+}O_4$ ($M = Cd, Co, Ni, Cu$) от правила аддитивности ($\Delta, \%$) в зависимости от энтальпии перехода катиона M^{2+} из тетраэдрического окружения А в октаэдрическое В ($\Delta H(M^{2+}_{A \rightarrow B})$) [18].

ду этими значениями ($\Delta, \%$) находятся в линейной зависимости от энтальпии перехода катиона M^{2+} из А- в В-окружение ($\Delta H(M^{2+}_{A \rightarrow B})$) (рис. 2). Установление такой закономерности позволило из рис. 2 найти для $CoMn_2O_4$ $\Delta = 4.2 \%$, а затем вычислить $S_{298}^0 = 156.7$ Дж/моль·К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 3 представлены результаты расчетов энергий Гиббса реакции образования $CoFe_2O_4$ (7), реакции происходящих при этом оксидных (ионных) превращений (3) и процесса смешения оксидов (11) в интервале 298—1500 К. Для сравнения приведены температурные зависимости ΔG (обр.) реакции $CoO + Fe_2O_3 = CoFe_2O_4$. Поскольку справочные данные ограничены температурами, которые ниже температуры синтеза $CoFe_2O_4$ (1300 К), значение ΔG (обр.) реакции (7) при температуре синтеза найдено линейной экстраполяцией данных, вычисленных по уравнению (12) в интервале 800—940 К. Аномальные изменения температурных зависимостей ΔG (обр.) в интервале 740—800 К обусловлены магнитным разупорядочением $CoFe_2O_4$ в области точки Кюри [16].

Из рис. 3 следует, что значение ΔG_T^0 (обр.) реакции (7), найденное для температуры синтеза $CoFe_2O_4$ точным расчетом по уравнению (12), отличается от величины, вычисленной по приближенному уравнению (15), всего на 7.5 %, а для реакции $CoO + Fe_2O_3 = CoFe_2O_4$ результаты расчетов ΔG_T^0 (обр.) по уравнениям (12), (15) до

температуры магнитного разупорядочения и полиморфного превращения Fe_2O_3 практически совпадают. Поэтому приближение $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0$ является достаточным для расчетов энергии Гиббса реакций образования шпинелей при температурах синтеза и выводов о направлении их протекания.

Точный расчет по уравнению (12) температурной зависимости ΔG_T^0 (и.п.) для реакции ионных превращений (3) из-за отсутствия высокотемпературных термодинамических данных для Co_2O_3 осуществить не удалось, поэтому на рис. 3 представлена только зависимость $\Delta G_T^0(T)$, вычисленная по приближенному уравнению (15).

Кроме того, из рис. 3 видно, что точка (температура) T_Z^* является весьма характерной, так как она расположена ниже температуры синтеза

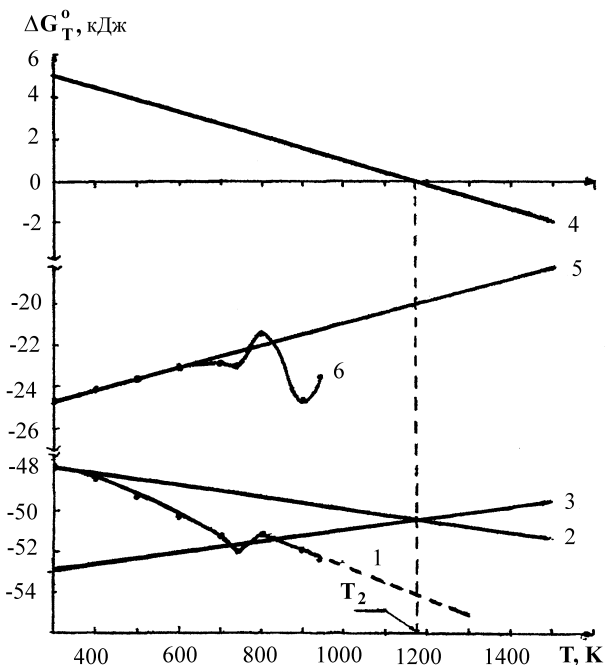


Рис. 3. Температурные зависимости энергий Гиббса: ΔG_T^0 (обр.) реакции образования шпинели $2/3Fe_3O_4 + 1/3Co_3O_4 = CoFe_2O_4$ (1, 2); ΔG_T^0 (и.п.) реакции ионных превращений $2/3FeO + 1/3Co_2O_3 = 2/3CoO + 1/3Fe_2O_3$ (3) и процесса смешения ΔG_T^0 (см.) = ΔG_T^0 (обр.) - ΔG_T^0 (и.п.) (4), а также реакции $CoO + Fe_2O_3 = CoFe_2O_4$ (5, 6). 1, 6 — Точный расчет по уравнению (12); 2-5 — приближенный расчет по уравнению (15). Пунктир — экстраполяция, $T_{\text{синтеза}} = 1300$ К.

* Температура (точка) T_Z присуща только твердым растворам, содержащим металлы с переменной валентностью, впервые обнаружена М.А.Зиновиком [13].

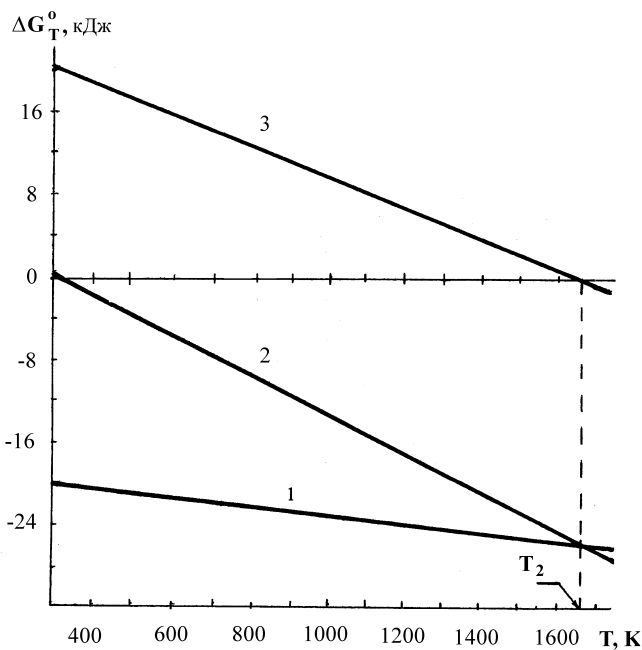


Рис. 4. Температурные зависимости энергий Гиббса: ΔG_T^0 (обр.) реакции образования шпинели $2/3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 1/3\text{Co}_2\text{O}_3 = \text{CoMn}_2\text{O}_4$ (2), ΔG_T^0 (и.п.) реакции ионных превращений $2/3\text{MnO} + 1/3\text{Co}_2\text{O}_3 = 2/3\text{CoO} + 1/3\text{Mn}_2\text{O}_3$ (1) и процесса смешения ΔG_T^0 (см.) (3). Приближенный расчет по уравнению (15). $T_{\text{синтеза}} = 1200$ К.

CoFe_2O_4 и в ней ΔG_T^0 (и.п.) = ΔG_T^0 (обр.), а ΔG_T^0 (см.) = 0. В области этой точки ΔG_T^0 (см.) меняет знак. Выше температуры T_Z ΔG_T^0 (см.) становится отрицательной и содействует протеканию процесса образования шпинели. При температуре синтеза ΔG_T^0 (обр.) и ΔG_T^0 (и.п.) имеют одинаковый знак и указывают на одно и то же направление протекания соответствующих им процессов.

На рис. 4 показаны температурные зависимости ΔG_T^0 (обр.), ΔG_T^0 (и.п.), ΔG_T^0 (см.) реакций (2), (9), рассчитанные только по приближенному уравнению (15). Отсутствие высокотемпературных термодинамических данных для CoMn_2O_4 и Co_2O_3 не позволяет использовать точное уравнение (12). Тем не менее хорошее согласие температурных зависимостей ΔG_T^0 (обр.) реакции (7), рассчитанных по уравнениям (12), (15), позволяет сделать обоснованное заключение о направлении протекания реакций по данным рис. 4. Из них следует, что точка T_Z располагается выше температуры синтеза (1200 К). Несмотря на это

при 1200 К энергии Гиббса реакции образования шпинели CoMn_2O_4 и реакции ионных превращений, как и в случае с CoFe_2O_4 , имеют одинаковые знаки. Следовательно, эти реакции протекают в одном направлении.

Итак, при температуре синтеза направление реакции образования шпинели определяется направлением протекающей при этом реакции оксидных (ионных) превращений; энергия смешения не изменяет установленного таким путем направления процесса.

РЕЗЮМЕ. Проведено фізико-хімічний аналіз реакцій, що протікають при формуванні твердих розчинів зі структурою шпінелі в системі $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4$. Для однотипних шпінелей $\text{M}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$ встановлена лінійна зміна відхилення (в %) стандартної ентропії S_{298}^0 від правила адитивності у залежності від ентальпії переходу катіону M^{2+} із тетраедричного оточення в октаедричне, яка дозволила вперше знайти для CoMn_2O_4 $S_{298}^0 = 156.7$ Дж/моль·К. Показано, що при температурі синтезу напрямком реакції утворення шпінелі визначається напрямком реакції іонних перетворень, яка при цьому відбувається; енергія змішення не змінює встановлений таким чином напрямком процесу. Результати роботи підтверджують фізико-хімічну обґрунтованість термодинамічного методу прогнозування властивостей шпінелей.

SUMMARY. We have done physico-chemical analysis of reactions that run when forming solid solutions with spinel structure in $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4$ system. Linear deflection change (in %) of standard entropy S_{298}^0 was stated for the spinels of the type $\text{M}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$ from additivity rule depending on transition enthalpy of M^{2+} kation from tetraedric environment that made possible finding CoMn_2O_4 $S_{298}^0 = 156.7$ J/mol·K for the first time. It was show that under synthesis change spinel forming reaction is determined by the direction of ions transformation reactions running; blending energy does not change set by this nay direction of the process. Results of the work confirm physico-chemical basis of thermodynamic method for spinel properties prognosis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зиновик М.А. // Вопросы радиоэлектроники. Сер. Электронная вычислительная техника (технология и производство ЭВМ). -1975. -Вып. 10. -С. 85–87.
2. Зиновик М.А. // Журн. неорган. химии. -1991. -36, вып. 12. -С. 3005–3014.
3. Глотов В.Г. Ферритовые сердечники для запоминающих устройств ЭВМ. -М.: Энергия, 1977.
4. Зиновик М.А. Дис. ... докт. хим. наук. -Свердловск, 1985.

5. А.с. 756494 (СССР) // Открытия. Изобрет. -1980. -№ 30.
6. А.с. 989593 (СССР). // Там же. -1983. -№ 2.
7. А.с. 1633466 (СССР). // Там же. -1991. -№ 9.
8. Лёгасов В.А. // Журн. неорган. химии. -1986. -**31**, № 11. -С. 2732—2738.
9. Воробьев Ю.П., Мень А.Н., Фетисов В.Б. Расчет и прогнозирование свойств оксидов. -М.: Наука, 1983.
10. Зиновик Е.В. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 12. -С. 81—87.
11. Зиновик М.А., Стеценко О.С., Зиновик О.В. та ін. // Звіт про держбюджетну НДР, № держреєстрації 0106U000982. -Кіровоград. націон. техн. ун-т, 2007.
12. Зиновик Е.В. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 8. -С. 90—97.
13. Зиновик М.А. // Тези доп. XVIII Укр. конф. з неорган. хімії. -Харків, 2011.
14. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. -М.: Химия, 1969.
15. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. -М.: Metallurgia, 1965.
16. Резницкий Л.А., Филиппова С.Е., Коржуков Н.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1974. -**10**, № 3. -С. 477—479.
17. Глушко В.П. Термические константы веществ: Справочник в 10-ти выпусках. -М.: АН СССР, ВИНТИ, 1972 (Вып. VI), 1974 (Вып. VII).
18. Резницкий Л.А. // Итоги науки и техники. Сер. Хим. термодинамика и равновесия. -М.: ВИНТИ, 1978. -Т. 4. -С. 79—117.

Кировоградский национальный
технический университет

Поступила 12.03.2012