



Научная статья

УДК 546.722/723-44

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-34-42

ДИФФУЗИЯ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА В ФЕРРИТНЫХ СИСТЕМАХ

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

Александра Николаевна Дворецкая, студент; Любовь Германовна Аниканова, канд. хим. наук, доцент; Татьяна Николаевна Судзиловская, канд. хим. наук, доцент; Николай Витальевич Дворецкий, д-р хим. наук, профессор.

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр-кт, д. 88, dvoretskayaaleksandra@mail.ru, anikanova@mail.ru

Ключевые слова:
моноферрит
калия, гематит,
твердофазное
взаимодействие,
полиферриты со
структурой
 β -глинозема и
 β'' -глинозема

Аннотация. Выяснен механизм твердофазного взаимодействия моноферрита калия с гематитом. Определена роль оксида железа как матрицы для создания дальнейшей структуры катализатора.

В процессе эксперимента готовились таблетированные образцы моноферрита калия и гематита. Таблетки помещались в специальный зажим и подвергались термообработке. Методом искусственной метки был исследован механизм твердофазного взаимодействия в системе $KFeO_2-Fe_2O_3$.

Для оценки соотношения продуктов твердофазного взаимодействия моноферрита калия с гематитом использовали параметры q , рассчитываемые по данным рентгенографии. Представлена столбчатая диаграмма параметров $q[\beta''(0111)]$, $q[\beta(017)]$ и $q[Fe_2O_3(110)]$ в зависимости от глубины проникновения калия в объем гематита. Анализ структур гематита и полиферритов калия позволяет предположить, что ионы щелочного металла диффундируют в решетку гематита. В образовавшемся полиферрите движение катионов продолжается между блоками состава $\{Fe_{11}O_{17}\}$. Ионы K^+ занимают правильные позиции в решетке образовавшегося полиферрита. Ближе к границе соприкосновения таблеток располагается слой, богатый β'' -полиферритом калия. По мере удаления от границы контакта таблеток образуются полиферриты щелочного металла со структурами β'' -глинозема и β -глинозема. По мере удаления от границы соприкосновения таблеток содержание β'' -полиферрита уменьшается с возрастанием доли β -фазы. Образующиеся полиферриты по своей сути являются твердыми электролитами, способными обеспечивать транспорт ионов щелочного металла по определенным каналам в структуре полиферрита.

Приведена зависимость фактора $f(\beta'')$, описывающего соотношение β - и β'' -фаз в продуктах ферритообразования, от степени превращения моноферрита калия в полиферриты при термообработке смесей $KFeO_2+2Fe_2O_3$ при температуре 1150 К. При увеличении степени превращения $f(\beta'')$ уменьшается, достигая определенного соотношения β - и β'' -полиферритов. Стабилизация в этом случае быстрее всего достигается за счет энергии когерентного срастания β - и β'' -фаз.

Для цитирования:

Дворецкая А.Н., Аниканова Л.Г., Судзиловская Т.Н., Дворецкий Н.В. Диффузия щелочного металла в ферритных системах // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 2. С. 34-42. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6013/view>



Введение

Промотированный катализатор, используемый для процесса дегидрирования этилбензола в стирол, представляет собой ферритную систему. Один из ключевых компонентов этого катализатора – β'' -полиферрит калия, который находится в динамическом равновесии с моноферритом калия, а также магнетитом [1-6]. Полиферрит калия со структурой типа β'' -глинозема ($K\text{-}\beta''\text{-Fe}_2\text{O}_3$) является ключевым компонентом промотированного железооксидного катализатора дегидрирования этилбензола в стирол. Он обладает свойствами, которые делают его базовым компонентом каталитической системы [1-3].

Оксиды железа, промотированные калием, являются наиболее широко используемыми катализаторами для каталитического дегидрирования этилбензола в стирол. Помимо калия, в катализатор для различных целей добавляют и другие вспомогательные вещества для повышения его каталитических характеристик и стабильности катализатора. Хром (Cr) и ванадий (V) – два традиционно используемых промотора. Хром широко применяется в качестве стабилизатора структуры, а ванадий может повысить селективность по стиrolу, но отрицательно влияет на устойчивость и активность катализаторов. Поскольку влияние этих двух промоторов противоположно, было изучено влияние этих металлов на фазовый состав продуктов катализатора [7].

Промышленные катализаторы обладают такими недостатками, как дезактивация из-за потери калия и отложения кокса, а также токсичность хрома. В работе было исследовано влияние магния на свойства железооксидного промотированного катализатора. Соединения магния влияют на размеры кристаллов, количество дефектов и восстанавливаемость оксидов железа. Эти эффекты привели к значительным различиям в активности, селективности и стабильности катализаторов. Катализатор с соотношением $Mg/Fe = 0.09$, состоящий из агрегатов гематита, MgO и магниевое феррита, показал высокий выход и является наиболее перспективным для промышленного применения [8].

В работе [9] изучалась дезактивация промышленного $Fe\text{-}K$ -катализатора дегидрирования этилбензола в стирол. Результаты показали, что регенерация отработанного катализатора сжиганием кокса может повысить его активность, но после непродолжительной реакции активность снижается до уровня отработанного катализатора. Результаты анализа показали, что образование кокса, спекание катализатора и потеря калия не были причиной дезактивации катализатора. Однако основными причинами дезактивации были миграция и неравномерное перераспределение калия, а также восстановление ионов Fe^{3+} .

Исследователи [10] рассматривали влияние неодима, лантана, алюминия и циркония на текстурные и каталитические свойства гематита, основного компонента катализатора дегидрирования этилбензола в стирол. Легирующие элементы повышали каталитическую активность на единицу площади гематита, за исключением алюминия, который действовал только как текстурный промотор. Селективность снижалась из-за циркония и лантана, в то время как другие легирующие элементы не влияли на этот



параметр. Неодимсодержащий катализатор показал высокую активность и селективность и был способен работать при температуре до 530 °С без деактивации.

Синтезированы смешанные полиферриты типа β'' -глинозема, содержащие легирующие добавки редкоземельных элементов. Рассмотрен механизм стабилизации щелочного промотора при легировании смешанных полиферритов калия-цезия оксидами редкоземельных элементов. Сформулированы требования к легирующему агенту [11].

Ферритные системы, содержащие калий, имеют разнообразное применение: они являются активной фазой промотированных железооксидных катализаторов дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов, которые относятся к многотонным процессам нефтехимии, а также применяются в качестве твердых электролитов. Однако механизм формирования полиферритов, направление и тип диффузии компонентов при твердофазном взаимодействии практически не изучен.

Целью работы является выяснение механизма твердофазного взаимодействия моноферрита калия с гематитом.

Основная часть

Моноферрит калия готовили прокалкой смесей карбоната калия и гематита в молярном соотношении 1:1. Термообработку проводили в муфельной печи при 700 °С в течение 4 ч. Полученный моноферрит охлаждали в эксикаторе, а затем формовали в таблетки диаметром 42 мм и высотой 12 мм под давлением 80-100 бар. Таблетки гематита готовили аналогичным образом. Горизонтальные поверхности таблеток гематита и моноферрита калия отшлифовывали и тщательно совмещали. Исходную границу раздела фиксировали с помощью инертной метки, в качестве которой использовали серебряную проволоку сечением 0,2 мм. Таблетки плотно прижимали друг к другу с помощью специального устройства, которое обеспечивало постоянное усилие прижатия 10 бар. Сложенные таблетки подвергали термообработке при температуре 750 °С в течение 6-8 ч. После охлаждения спеченные таблетки разрезали по исходной границе контакта на отрезном приборе Secotom, который обеспечивает высокую точность среза по толщине. Затем срезы производили по обе стороны от исходной границы контакта. Глубину проникновения калия в объем гематита оценивали по данным атомно-абсорбционной спектроскопии. Фазовый анализ полученных образцов срезов определяли с помощью рентгеновской дифрактометрии на приборе ДРОН, используя $\text{CoK}\alpha$ излучение. Идентификацию соединений проводили по интенсивности пиков, используя базы данных PDF2 ICDD.

Гематит является основой для приготовления промышленных катализаторов дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов. Структура оксида железа может рассматриваться как искаженная структура NaCl , в которой каждый из ионов заменен комбинацией Fe_2O_3 . Кислород образует плотнейшую двухслойную упаковку. Ионы Fe^{+3} занимают 2/3 октаэдрических пустот.

Группы из трех ионов кислорода образуют общую плоскость из трех смежных октаэдров, и каждый из этих октаэдров связан с одной и той же парой железа (рис. 1).

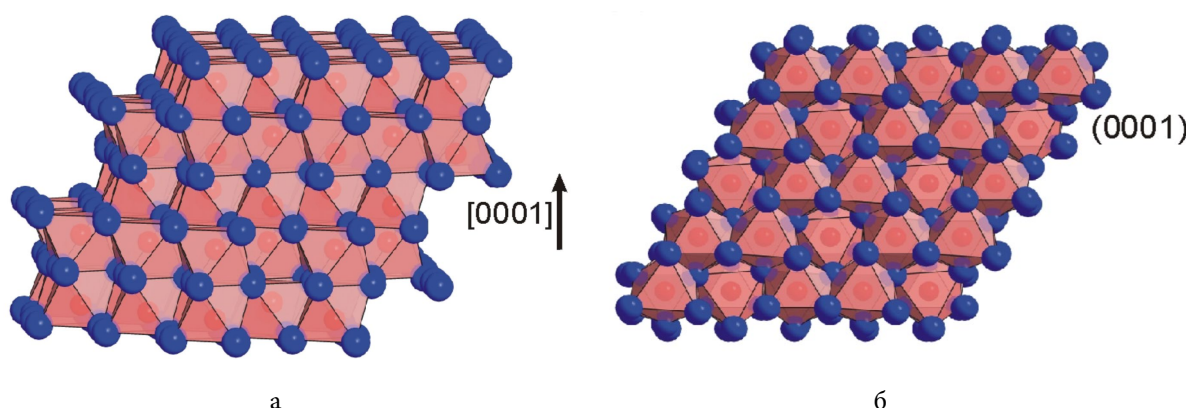


Рис. 1. Гематит а) слегка наклонный вид сбоку $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111), б) вид сверху двух различных подслоев железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111).

Пары заселенных октаэдров, чередуясь с одним незаселенным, создают винтовые оси 6_1 , характеризующие так называемый корундовый мотив упаковки. Гематит кристаллизуется в классе $3m$ тригональной сингонии. Пространственная группа $R\text{-}\bar{3}c$. Из-за большого электростатического притяжения между катионами железа и анионами кислорода слои атомов кислорода несколько сближены по сравнению с их расположением в идеальной гексагональной плотнейшей упаковке, а ионы железа смещены по отношению к плоскости (0001): они поочередно занимают места приблизительно на высотах, равных $\frac{1}{3}$ и $\frac{2}{3}$, поэтому и отношение осей c/a отличается от идеального (1,33) и составляет 2,72. Параметр решетки по оси c равен 0,137 нм [12].

Наибольшей плотностью упаковки обладает плоскость (0001), в которой ионы Fe^{3+} и O^{2-} упаковываются слой за слоем. В частности, плотность упаковки Fe^{3+} и O^{2-} составляет соответственно $9,11 \text{ нм}^{-2}$ и $13,8 \text{ нм}^{-2}$. Напротив, плотность упаковки в плоскости (1010) для ионов составляет $2,89 \text{ нм}^{-2}$ и $5,78 \text{ нм}^{-2}$. Детальная кристаллическая структура Fe_2O_3 показана на рис. 2.

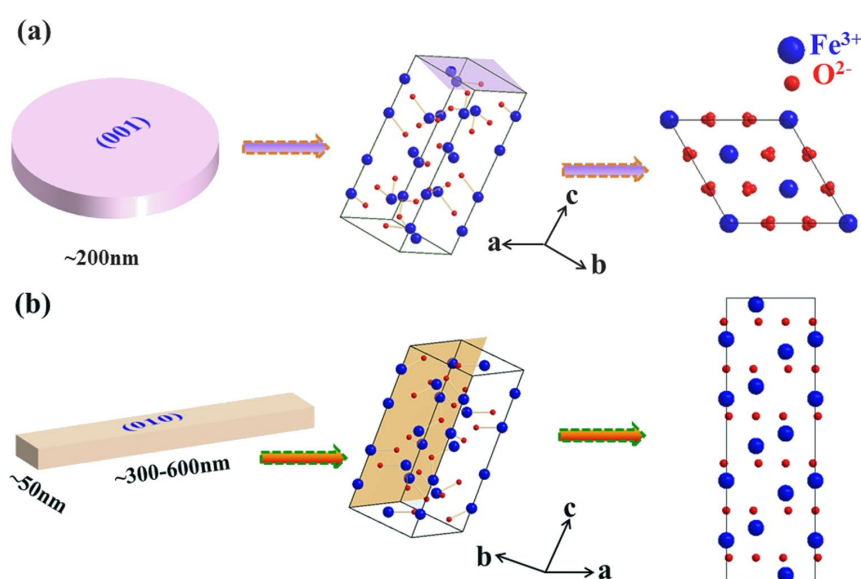


Рис. 2. Структура гематита: (а) в плоскости (0001) и схематическая структура гематита, проецированная вдоль {0001}, (б) в плоскости (1010) и схематическая структура гематита, проецируемой вдоль {1010}. Файл кристаллографической информации Fe_2O_3 (из базы данных NIST/FIZ FindIt) [13].



Исследование механизма твердофазного взаимодействия в системе $\text{KFeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом искусственной метки указывает на одностороннюю диффузию ионов калия в решетку гематита, сопровождающуюся образованием в слоях, близких к границе контакта таблеток, полиферритов калия $\text{K-(}\beta+\beta''\text{)Fe}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что по мере удаления от границы контакта по данным РФА уменьшается соотношение β' - и β -фаз.

Для оценки соотношения продуктов твердофазного взаимодействия моноферрита калия с гематитом использовали параметры q , рассчитываемые по данным рентгенографии в соответствии с уравнениями:

$$q[\beta''(0111)] = \frac{I[\beta''(0111)]}{I[\beta''(0111)] + I[\beta(017)] + I[\text{Fe}_2\text{O}_3(110)]} \quad (1)$$

$$q[\beta(017)] = \frac{I[\beta(017)]}{I[\beta''(0111)] + I[\beta(017)] + I[\text{Fe}_2\text{O}_3(110)]} \quad (2)$$

$$q[\text{Fe}_2\text{O}_3(110)] = \frac{I[\beta''(0111)]}{I[\beta''(0111)] + I[\beta(017)] + I[\text{Fe}_2\text{O}_3(110)]} \quad (3)$$

На рис. 3 представлена столбчатая диаграмма параметров $q[\beta''(0111)]$, $q[\beta(017)]$ и $q[\text{Fe}_2\text{O}_3(110)]$ (время термообработки 360 мин, $T=750^\circ\text{C}$) в зависимости от глубины проникновения калия в объем гематита.

Следует отметить, что пиков, относящихся к структуре моноферрита, в дифрактограммах срезов обнаружено не было. Результаты эксперимента подтверждают, что твердофазное взаимодействие происходит за счет односторонней диффузии ионов щелочного металла в структуру гематита. По-видимому, диффузия протекает следующим образом: сначала ионы щелочного металла диффундируют между областями когерентного рассеяния (по межблочным границам) в субструктуре гематита.

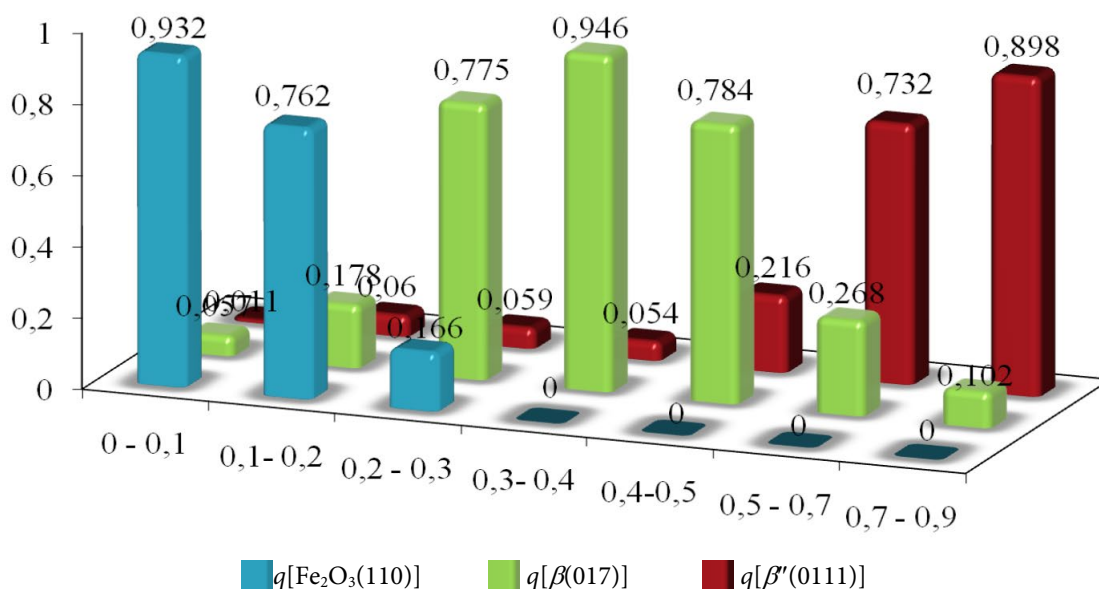


Рис. 3. Зависимость состава срезов (время термообработки 360 мин, $T=750^\circ\text{C}$) от глубины проникновения калия в объем гематита

Однако данный процесс не приводит к собственно твердофазному взаимодействию. Затем диффузия все тех же ионов протекает на более глубоком уровне в решетку гематита. Учитывая особенности кристаллической структуры Fe_2O_3 , можно



предположить, что ион K^+ внедряется в структуру гематита в плоскости (1010), в которой плотность ионов Fe^{3+} и O^{2-} составляет $2,89 \text{ нм}^{-2}$ и $5,78 \text{ нм}^{-2}$. Именно эта плоскость является наименее плотно упакованной. При этом структура гематита перестраивается в структуру полиферрита калия (рис. 4).

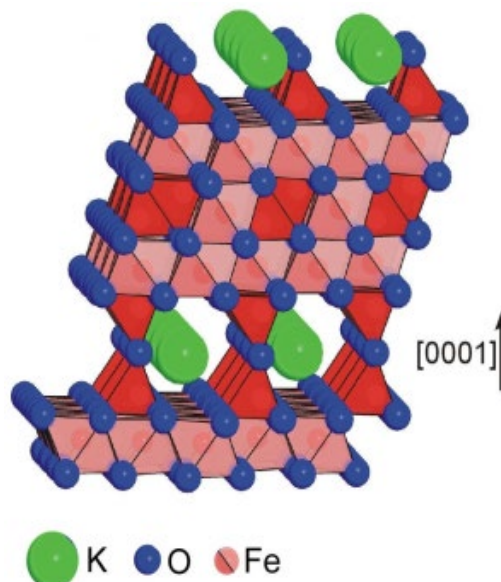


Рис. 4. Структура полиферрита калия

Элементарная ячейка β'' -полиферрита содержит три шпинелеподобных блока состава $\{Fe_1^{2+}Fe_{10}^{2+}O_{16}\}$, связанных с помощью винтовой оси третьего порядка. Каждый блок образован четырьмя плотноупакованными слоями ионов кислорода. Часть тетраэдрических и октаэдрических пустот в блоке заняты ионами Fe^{3+} . Ионы Fe^{2+} располагаются в октаэдрических пустотах, примыкая непосредственно к плоскостям, разделяющим блоки.

Полиферриты щелочных металлов типа β'' -глинозема кристаллизуются в слоистых структурах. В β'' -полиферрите шпинелеподобные блоки повернуты на 120° относительно друг друга.

Плоскости, разделяющие блоки, не являются плотноупакованными и заполнены ионами щелочных металлов лишь на 70%, ионами кислорода – на 82% из числа доступных позиций. Столь малое заполнение плоскости и большая ширина межблочного пространства являются причиной чрезвычайно высокой подвижности ионов щелочных металлов, которые могут свободно перемещаться в двух направлениях в пределах проводящей плоскости [14].

Анализ структур гематита и полиферритов калия позволяет предположить, что ионы щелочного металла диффундируют в решетку гематита. В образовавшемся полиферрите движение продолжается между блоками состава $\{Fe_{11}O_{17}\}$. Ионы K^+ занимают правильные позиции в решетке образовавшегося полиферрита. Ближе к границе соприкосновения таблеток располагается слой, богатый β'' -полиферритом калия (рис. 5).

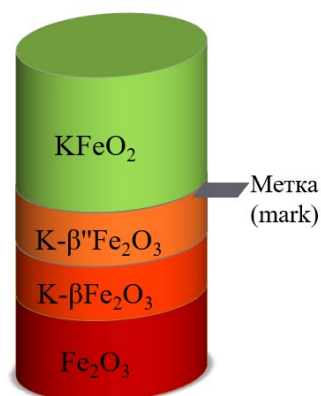


Рис. 5. Продукты твердофазного взаимодействия гематита и моноферрита калия

В местах контакта моноферрита и гематита химический потенциал калия высок, что вызывает термическую диссоциацию оксида железа, сопровождающуюся образованием кислородных вакансий и повышением концентрации ионов Fe^{2+} . Известно, что ионы калия оказывают ионизирующее воздействие на связь железо-кислород. Энергия решетки изменяется, что приводит к нарастанию химического потенциала кислорода в твердой фазе и, как следствие, элиминированию кислорода из структуры оксида железа.

Таким образом, в процессе твердофазного взаимодействия в системе моноферрит калия – гематит образуются полиферриты, которые по сути своей являются твердыми электролитами и способны обеспечивать транспорт щелочного металла по определенным каналам в структуре полиферрита.

Однако по мере удаления от границы соприкосновения таблеток содержание β'' -полиферрита уменьшается с возрастанием доли β -фазы.

На рис. 6 приведена зависимость фактора $f(\beta'')$, описывающего соотношение β - и β'' -фаз в продуктах ферритообразования от степени превращения моноферрита калия в полиферриты при термообработке смесей $\text{KFeO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 1150 К.

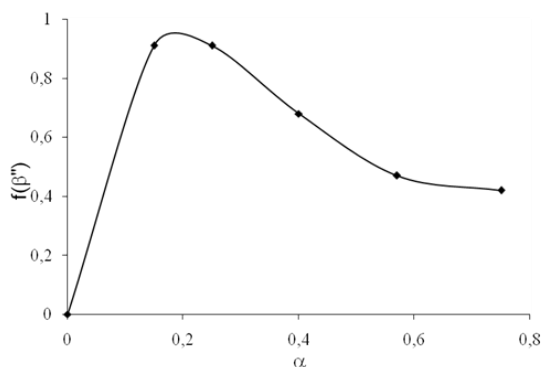


Рис. 6. Зависимость фактора $f(\beta'')$ от степени превращения моноферрита калия при температуре 1150 К

Параметр $f(\beta'')$ рассчитывали по данным рентгенографии в соответствии с уравнением:

$$f(\beta'') = \frac{I[\beta''(0111)]}{I[\beta''(0111)] + I[\beta(017)]} \quad (4)$$



Как видно из рис. 6, на первых этапах реакции при низкой степени превращения моноферрита образуется микрогетерогенная смесь полиферритов калия с высоким содержанием β' -фазы. Увеличение степени превращения приводит к перераспределению соотношения полиферритов. При этом сложность происходящих структурно-энергетических взаимодействий в системе $K-(\beta+\beta')Fe_2O_3$ не позволяет однозначно интерпретировать β' -полиферрит как промежуточный продукт синтеза β -полиферрита. По-видимому, на первых этапах β' -фаза стабилизирована в зонах локальных термодинамических равновесий избытком не провзаимодействовавшего моноферрита. При увеличении степени превращения $f(\beta')$ уменьшается, достигая определенного соотношения β - и β' -полиферритов. Стабилизация в этом случае быстрее всего достигается за счет энергии когерентного срастания β - и β' -фаз.

Выводы

1. Твердофазное взаимодействие в системе моноферрит калия – гематит осуществляется в результате односторонней диффузии ионов калия в решетку гематита.
2. По мере удаления от исходной границы образуются полиферриты со структурой β' -глинозема и β -глинозема.
3. В процессе твердофазного взаимодействия в системе моноферрит калия – гематит образуются полиферриты, которые по сути своей являются твердыми электролитами и способны обеспечивать транспорт щелочного металла по определенным каналам в структуре полиферрита.

Список источников

1. 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, 5(2), 70-77. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5176/view> (дата обращения 24.12.2024).
2. Дворецкая А.Н., Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В. Влияние прекурсора и режима синтеза на свойства гематита для приготовления промотированных железоокисных катализаторов. *Катализ в промышленности*, 2022, 22(5), 6-14. DOI: 10.18412/1816-0387-2022-5-6-14.
3. Lamberov A.A., Dementyeva E.V., Vavilov D.I., Kuzmina O.V., Gilmullin R.R., Pavlova E.A. The influence of ceric oxide on phase composition and activity of iron oxide catalysts. *Adv. Chem. Eng. Sci.*, 2012, 2(1), 28-33. URL: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=16714> (дата обращения 24.12.2024).
4. Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Малышева З.Г. Типы активных центров на поверхности промотированного железоокисного катализатора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2018, 61(6), 61-68. DOI: 10.6060/tcct.20186106.5658.
5. Kotarba A., Rożek W., Serafin I., Sojka Z. Reverse Effect of Doping on Stability of Principal Components of Styrene Catalyst: $KFeO_2$ and $K_2Fe_2O_3$. *Journal of Catalysis*, 2007, 247(2), 238-244. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.02.009.
6. 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, 18(3), 4141-4153. DOI: 10.1039/B104263G.
7. Li Zh., Shanks B.H. Role of Cr and V on the stability of potassium-promoted iron oxides used as catalysts in ethylbenzene dehydrogenation. *Appl. Catal., A*, 2011, 405(1-2), 101-107. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.07.036.



8. **do Carmo Rangel M., Mayer F.M., de Oliveira S.J., Marchetti S.G., Faita F.L., Ruiz D., Saboia G., Dagostini M.K., Morais J., Alves M.D.C.M.** Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over magnesium-doped hematite catalysts. *Appl. Catal., A*, 2024, 669, 119514. DOI: 10.1016/j.apcata.2023.119514.
9. **Shijie L., Tong C., Changxi M., Weimin Y., Zaiku X., Qingling C.** Deactivation of the Industrial Catalyst for Ethylbenzene Dehydrogenation to Styrene. *Chin. J. Catal.*, 2008, 29(2), 179-184. URL: <https://www.cjcat.com/EN/Y2008/V29/I2/179>.
10. **de Souza Ramos M., de Santana Santos M., Gomes L. P., Albornoz A., do Carmo Rangel M.** The influence of dopants on the catalytic activity of hematite in the ethylbenzene dehydrogenation. *Appl. Catal., A*, 2008, 341(1–2), 12-17. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.12.035.
11. **Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В.** Стабилизация щелочных промоторов в структуре железооксидных катализаторов дегидрирования. *Катализ в промышленности*, 2016, 16(1), 29-36. DOI: 10.18412/1816-0387-2016-1-29-36.
12. **Шаскольская М.П.** Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984, 376 с.
13. **Chen M., Zhao E., Yan Q., Hu Z., Xiao X., Chen D.** The Effect of Crystal Face of Fe₂O₃ on the Electrochemical Performance for Lithium-ion Batteries. *Sci. Rep.*, 2016, 6(1), 29381. URL: <https://www.nature.com/articles/srep29381>
14. **Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В.** Распределение щелочных промоторов в структуре железооксидного катализатора дегидрирования. *Катализ в промышленности*, 2012, 4, 18-23.

Поступила в редакцию 05.02.2025

Одобрена после рецензирования 03.03.2025

Принята к опубликованию 17.03.2025