

УДК 54-165

**Зиновик Е.В.** (Кировоградский НТУ), **Приседский В.В.** (ДонНТУ),  
**Максимова Е.М., Наухацкий И.А., Стругацкий М.Б.** (Таврический НУ)

### СИНТЕЗ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В СИСТЕМЕ Ni-Mn-Fe-O

*Впервые во всей шпинельной области системы Ni-Mn-Fe-O синтезированы обжигом на воздухе и в кислороде твердые растворы. Определены параметр кристаллической решетки  $a$ , точка Кюри  $T_c$ , магнитный момент насыщения  $\mu$  при  $0^\circ\text{K}$ . С помощью ранее разработанного метода рассчитаны энергии Гиббса реакций оксидных (ионных) превращений и зависимости  $a$ ,  $T_c$ ,  $\mu$  от состава. Последние хорошо согласуются с экспериментальными данными. Подтверждена корректность, рациональность и перспективность метода.*

*Ключевые слова: твердофазный синтез, твердый раствор, структура шпинели, кристаллическая решетка, энергия Гиббса.*

Твердые растворы со структурой шпинели используются для синтеза материалов с функциональными свойствами. Однако реализации их потенциальной возможности препятствует отсутствие диаграмм состав-свойство в многокомпонентных системах, что связано с высокой трудоемкостью их построения традиционными методами. Поэтому в работе [1] нами предложен рациональный метод получения таких диаграмм.

В настоящей работе поставлена задача впервые во всей шпинельной области системы Ni-Mn-Fe-O синтезировать твердые растворы и проверить корректность указанного метода при получении зависимостей свойств от состава.

#### Синтез образцов и методы исследования

Шихту готовили по керамической технологии [2] путём смешивания и помола оксидов:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$  квалификации «ч.д.а.» и последующего двукратного попеременного помола и предварительного обжига на воздухе при 1070 К в течение 8 часов. Из шихты прессовали таблетки. Образцы, предназначенные для обжига в кислороде, во избежание нежелательного перехода  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ , формовали из исходной смеси оксидов без предварительного обжига. Состав, условия синтеза шпинельных твердых растворов, а также результаты рентгенофазового анализа образцов после окончательного обжига приведены в табл. 1. Для образца №7 данные взяты из работы [3].

По мере увеличения концентрации железа температуру обжига повышали. Синтез растворов проводили на воздухе, а с большим содержанием  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4$  (табл. 1, образцы 12–15) — в кислороде при давлении, равном 101,325 кПа. Продолжительность выдержки во всех случаях составляла 20 ч., что обеспечивало достижение равновесного состояния. Образцы, синтезируемые на воздухе, закаливали путем быстрого перемещения их при температуре обжига в холодную воду.

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов исследовали на аппарате ДРОН-3 методом порошков в  $\text{CuK}\alpha$  излучении. Монохроматором служил кристаллографит. Съёмку проводили с использованием внутреннего и внешнего стандартов. Точность определения параметра кристаллической решетки  $a$  в зависимости от состава образцов колебалась в пределах 0,0001–0,0003 нм.

Таблица 1. Состав и условия синтеза шпинельных оксидов в системе Ni-Mn-Fe-O

| № образца | Система   | Состав (X) | Атмосфера | Температура обжига и закалки, К | Фазовый состав образцов |
|-----------|---|------------|-----------|---------------------------------|-------------------------|
| 1         | $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$  | 0,15       | воздух    | 1670                            | S                       |
| 2         |   | 0,25       | “         | 1620                            | S                       |
| 3         |   | 0,33       | “         | 1520                            | S                       |
| 4         |   | 0,50       | “         | 1470                            | S                       |
| 5         |   | 0,60       | “         | 1370                            | S                       |
| 6         |   | 0,80       | “         | 1200                            | S                       |
| 7         |   | 1,0        | “         | 1085                            | S [3]                   |
| 8         | $(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$  | 0          | “         | 1520                            | S                       |
| 9         |   | 0,25       | “         | 1470                            | S                       |
| 10        |   | 0,33       | “         | 1420                            | S                       |
| 11        |   | 0,50       | “         | 1270                            | S                       |
| 12        |   | 0,60       | кислород  | 1020, медленное охлаждение      | S                       |
| 13        |   | 0,65       | “         |                                 | S                       |
| 14        |   | 0,85       | “         |                                 | S + F                   |
| 15        |   | 1,0        | “         |                                 | S + F                   |
| 16        | $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0,25}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0,25} \cdot (\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0,25}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0,25}$ |            | воздух    |                                 | 1370                    |

Примечание: S — шпинельная фаза, F — фаза другой структуры

Методы определения молекулярного магнитного момента насыщения  $\mu$  при ОК и точки Кюри  $T_c$  описаны в [4, 5]. Погрешность измерения  $\mu$  не превышала 3%, а  $T_c$  —  $\pm 2^\circ$ .

### Результаты исследования и их обсуждение

Из табл. 1 видно, что все образцы, за исключением 14, 15, состоят из шпинельной фазы. Образцы 14, 15 являются двухфазными, что, по-видимому,

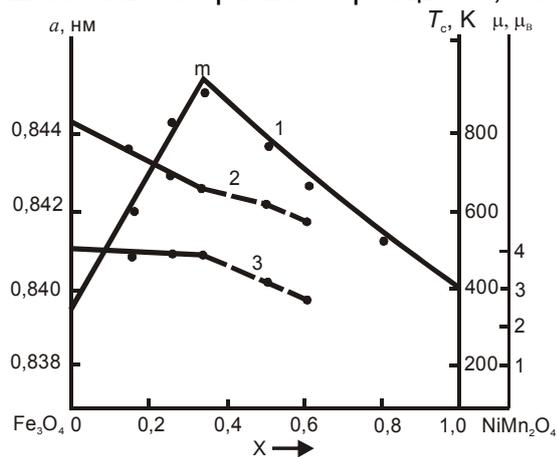
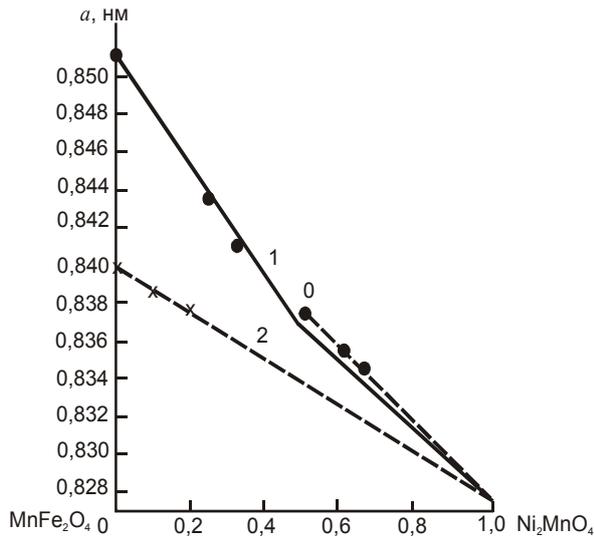


Рис. 1. Зависимость параметра кристаллической решетки  $a$ (1), точки Кюри  $T_c$ (2) и магнитного момента насыщения  $\mu$  при ОК (3) от состава твердых растворов  $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ . Точки — эксперимент ( $x$  — данные [6, 7]), пунктирные линии — экспериментальные зависимости, сплошные — расчет

связано с недостаточным давлением кислорода в атмосфере обжига. Значения  $a$ ,  $T_c$ ,  $\mu$  однофазных растворов представлены на рис. 1, 2. Найдём зависимости этих свойств от состава с помощью термодинамического подхода [1]. В соответствии с ним на рис.3 нанесены все возможные моношпинели в системе Ni-Mn-Fe-O. При этом исходили из валентностей и их сочетаний, проявляемых металлами в шпинельной структуре, а также общей формулы шпинели  $\text{M}_3\text{O}_4$  (M — металлы разных валентностей и природы) и электронейтральности [1]. Далее по критериям Г. Реми и др. [8–10] установим, какие моношпинели являются химическими соединениями, а какие — твердыми растворами.

Оксиды  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,



**Рис. 2.** Зависимость параметра кристаллической решетки от состава твердых растворов: 1 –  $(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ ; 2 –  $(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{1-x}$ . Точки – эксперимент (x – данные [3]), пунктирные линии – экспериментальные зависимости и их экстраполяция, сплошные – расчет

$\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4(2\text{NiO} \cdot \text{MnO}_2)$  являются соединениями по определению [8–10]: их свойства или ионный состав нельзя непрерывно перевести в свойства или ионный состав их составных частей изменением состава, поскольку последние имеют другую структуру и переход к ним сопровождается прерывностью фазового состава.

Шпинели  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeMn}_2\text{O}_4$  располагаются внутри систем изоструктурных оксидов (рис. 3), поэтому прерывность возможна лишь в ионном составе [7, 9, 10]. Однако однозначное определение последнего представляет проблему, поэтому решим её как в [1] через изменение энергии Гиббса  $\Delta G_T^0$  реакций оксидных (ионных) превращений. Самопроизвольное протекание таких

окислительно-восстановительных реакций (возникновение прерывности ионного состава) при образовании химических соединений неизбежно, потому что катионный состав в них качественно отличается от такового в составляющих шпинельных оксидах [7,9,10]. Применяли уравнения:

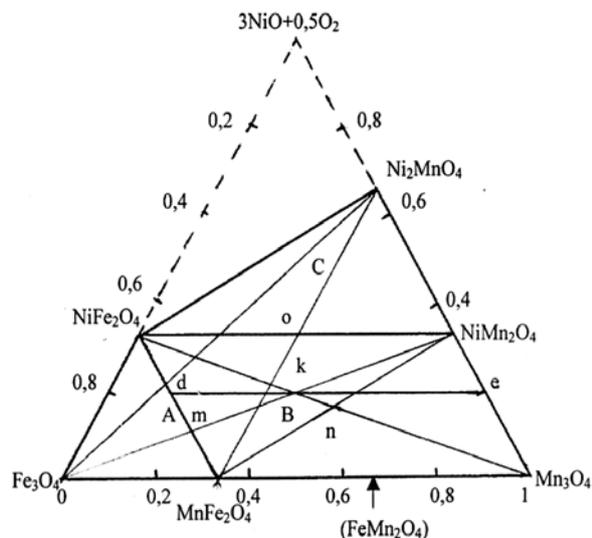
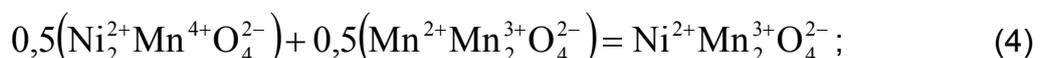
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 T, \quad (1)$$

$$\Delta H_{298}^0 = \sum(n_i \cdot \Delta H_{i,298}^0)_{\text{кон.}} - \sum(n_i \cdot \Delta H_{i,298}^0)_{\text{нач.}} \quad (2)$$

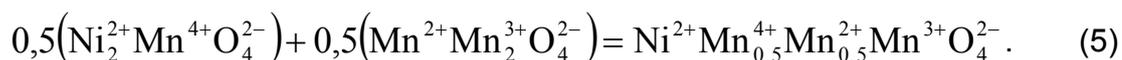
$$\Delta S_{298}^0 = \sum(n_i \cdot S_{i,298}^0)_{\text{кон.}} - \sum(n_i \cdot S_{i,298}^0)_{\text{нач.}} \quad (3)$$

где  $n_i$ ,  $\Delta H_{i,298}^0$ ,  $\Delta S_{i,298}^0$  — соответственно стехиометрические коэффициенты, стандартные энтальпии и энтропии образования начальных и конечных веществ реакций,  $T$  — температура, К. Использовали данные работы [11].

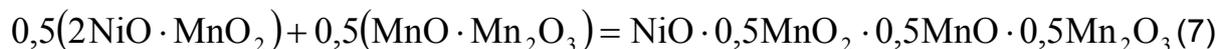
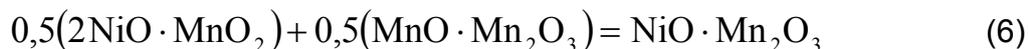
В системе  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  (рис.3) возможно образование химического соединения или твердого раствора (катионы суммируются) соответственно по реакциям:



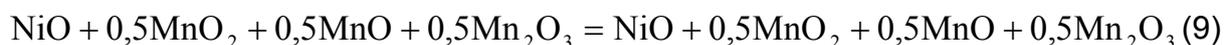
**Рис. 3.** Область твердых растворов со структурой шпинели в системе Ni-Mn-Fe-O



Выразим члены уравнений (4), (5) через простые оксиды:



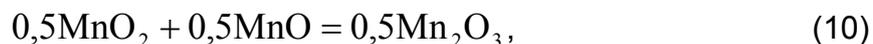
Видно, что уравнения (5), (7) описывают процесс образования шпинели без изменения ионного состава, а уравнения (4), (6) — с изменением. Влияние нестехиометрии на ионный состав сравнительно мало, поэтому не учитывалось. Общая составляющая — смешение оксидов — практически равноценна [1], поэтому опустим её и запишем члены реакции в виде свободных оксидов:



Смешением оксидов можно пренебречь только потому, что, как показано в [6,7,9,10], изменение хода зависимостей свойств от состава обусловлено ионными превращениями. Поэтому последние могут служить предметом рассмотрения при решении проблемы прогнозирования свойств растворов.

Будем сравнивать реакции по второй составляющей — изменению ионного (оксидного) состава — через  $\Delta G_T^0$ .

Уравнение (8) после сокращения имеет вид:



а

$$\Delta H_{298}^0 = -0,5 \cdot 957,7 + 0,5 \cdot 521,5 + 0,5 \cdot 385,1 = -25,6 \text{ кДж},$$

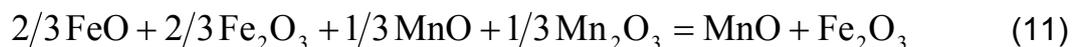
$$\Delta S_T^0 = 0,5 \cdot 0,110 - 0,5 \cdot 0,053 - 0,5 \cdot 0,062 = -0,002 \text{ кДж/град.},$$

$$\Delta G_T^0 = -25,6 + 0,002T$$

Видно, что знак  $\Delta G_T^0$  в пределах применяемых температур (табл.1) определяется знаком  $\Delta H_{298}^0$ . Следовательно, оксидные превращения по уравнению (8) и соответствующие им ионные —  $\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+} \rightarrow 2\text{Mn}^{3+}$  — энергетически подтверждаются. Смешение NiO,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  приводит к образованию химического соединения  $\text{Ni}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ .

Для уравнения (9)  $\Delta G_T^0 = 0$ , что свидетельствует об отсутствии оксидных (ионных) превращений при формировании твердого раствора.

Аналогичным образом было установлено, что  $MnFe_2O_4$  является химическим соединением, образованию которого соответствуют оксидные превращения (ионные –  $Fe^{2+} + Mn^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$ ) по реакции:



с  $\Delta G_T^0 < 0$  (табл. 2).

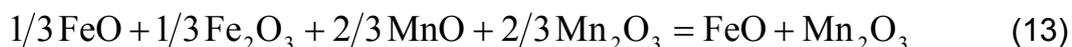
**Таблица 2.** Изменение энергии Гиббса реакций оксидных (ионных) превращений в расчете на образование шпинельных оксидов в количестве 1 моль

| № уравнения | $\Delta G_T^0$ , кДж/моль | № уравнения | $\Delta G_T^0$ , кДж/моль |
|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|
| 8           | $-25,6+0,002T$            | 13          | $35,0-0,007T$             |
| 9           | 0                         | 15          | $-35,0+0,007T$            |
| 11          | $-35,0+0,007T$            | 18          | $-25,6+0,002T$            |
| 12          | 0                         | 21          | 0                         |

Составу  $FeMn_2O_4$  отвечает твердый раствор, который формируется согласно уравнению:

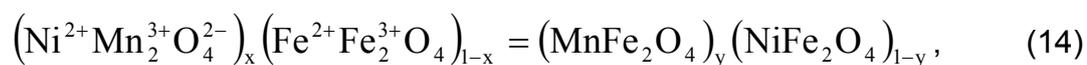


с  $\Delta G_T^0 = 0$ . Это подтверждается и тем обстоятельством, что предполагаемому химическому соединению с оксидным превращением (ионным  $Mn^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Mn^{3+} + Fe^{2+}$ ) по реакции:

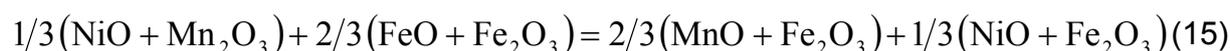


отвечает  $\Delta G_T^0 > 0$  (табл. 2).

Далее [1] на рис. 3 между всеми химическими соединениями проведем прямые линии и в характерных точках их пересечения (m, o, n) найдем линии, на которых происходит изменение ионного состава (соединений) и которые разбивают область растворов на участки с аддитивными зависимостями свойств от состава. Поскольку эти точки одновременно принадлежат двум пересекающимся системам, то с помощью этих систем можно выразить их составы. Так, состав в точке m можно записать уравнением:



где  $x = 1/3$ ;  $y = 2/3$ , или в виде несмешивающихся оксидов:



Выражение  $\Delta G_T^0$  (табл. 2) свидетельствует о том, что реакция (15) протекает слева направо, поэтому состав в точке m представляет собой твердый раствор  $MnFe_2O_4$  с  $NiFe_2O_4$ , а не  $NiMn_2O_4$  с  $Fe_3O_4$ . Формирование соединений  $MnFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$  как компонентов раствора является следствием ионного превращения:

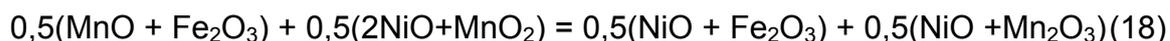


При движении от системы  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-NiFe}_2\text{O}_4$  к  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 3) это соединение оказывается в избытке, и раствор становится трехкомпонентным ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Следовательно, эта система отсекает от концентрационной области участок (треугольник) А (рис. 3), в пределах которого компонентами, определяющими свойства растворов, являются соединения, расположенные в его вершинах.

Состав в точке О выразим уравнением:



где  $x=y=0,5$ , или соответствующим ему уравнением:



Выражение  $\Delta G_T^0$  (табл. 2) свидетельствуют о том, что в точке О (а также и в системе  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiMn}_2\text{O}_4$ ) происходит превращение ионов:



с образованием химических соединений  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  в качестве компонентов твердых растворов.

По мере движения от этой системы к  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4$  раствор обогащается этим соединением и становится трехкомпонентным ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4$ ). В результате система (линия)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiMn}_2\text{O}_4$  отсекает от концентрационной области треугольник шпинельных растворов С (рис. 3), компонентами которых являются соединения, расположенные в его вершинах.

В оставшемся четырехугольнике растворов интерес представляет только точка п (рис. 3). Выразим её состав с помощью пересекающихся в ней систем уравнением:



где  $x=y=0,5$ , или по аналогии с уравнениями (4), (8) уравнением:



Вычисленное  $\Delta G_T^0 = 0$  свидетельствует об отсутствии ионного превращения и о том, что уравнения (20), (21) описывают равновесие. Тогда компонентами твердых растворов четырехугольника В (рис. 3), являются четыре соединения, расположенные в его вершинах.

Согласно термодинамическому подходу [1] структурно не чувствительные свойства твердых растворов участков А, В, С можно рассчитать по правилу аддитивности, исходя из соответствующих свойств соединений, расположенных в их вершинах. Корректность такого вывода оценим с помощью экспериментальных данных.

На рис. 1 представлены значения  $a$ ,  $T_c$ ,  $\mu$  в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NiMn}_2\text{O}_4$ , которая проходит через участки растворов А ( $0 \leq x \leq 0,333$ ), В ( $0,333 \leq x \leq 1,0$ ), рис. 3. В соответствии с полученными выше результатами выразим составы твердых растворов в участке А с помощью трех, а в участке В — четырех компонентов. Так, в интервале  $0 \leq x \leq 0,333$ :



Применяя для правой части (22) правило аддитивности и используя значения  $a$ ,  $T_c$ ,  $\mu$  для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [6, 7],  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [12], находим:

$$a, \text{ нм} = 0,8394 + 0,0181x, \quad (23)$$

$$T_c, \text{ К} = 840 - 545x, \quad (24)$$

$$\mu, \mu_B = 4,00 - 0,30x \quad (25)$$

Из рис. 1 видно, что рассчитанные по уравнениям (23)–(25) зависимости  $a(x)$ ,  $T_c(x)$ ,  $\mu(x)$  (сплошные линии) хорошо согласуются с экспериментальными данными (точки).

В интервале  $0,333 \leq x \leq 1,0$  растворы четырехкомпонентные, поэтому аналитически их составы установить не удастся. Найдем их графически [7]. Для определения состава, например, в точке К (рис. 3), проведем через неё прямую d-e, параллельную линиям  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . Из геометрического построения мольные доли соединений в точках d, k, e равны соответствующим долям длины противоположных концентрационных отрезков, на которые эти точки делят системы. Так, точка d делит систему  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  на отрезки d- $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , d- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , длины которых по отношению к их суммарной длине составляют соответственно 0,6 и 0,4. Следовательно, точке d отвечает состав  $(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0,6}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0,4}$ , а точке e —  $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0,6}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0,4}$  (условие параллельности противоположных сторон четырехугольника). Тогда состав в точке k можно записать через составы растворов в точках d, e и доли длин отрезков d-k, k-e, которые равны соответственно 0,4 и 0,6:

$$[(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0,6}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0,4}]_{0,6}[(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0,6}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0,4}]_{0,4} \quad (26)$$

После раскрытия квадратных скобок получаем окончательный состав:

$$(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0,36}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0,24}(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0,24}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0,16} \quad (27)$$

Далее из равенства для состава в точке К (рис. 3):

$$(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x} = (\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0,36}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0,24}(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0,24}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0,16} \quad (28)$$

находим  $x=0,6$ . С учетом (28) рассчитаем  $a$  для  $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0,6}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0,4}$  (рис.1, k), исходя из значений  $a$  [12] соединений — компонентов раствора:

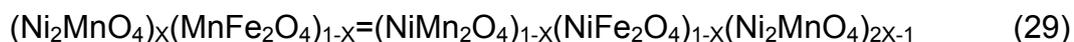
$$a, \text{ нм} = 0,8341 \cdot 0,36 + 0,8511 \cdot 0,24 + 0,8399 \cdot 0,24 + 0,8558 \cdot 0,16 = 0,8430$$

Полученная таким путем зависимость  $a(x)$  (рис.1, линия) хорошо согласуется с экспериментом (точки). Отсутствие справочных данных для  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  не позволило рассчитать зависимости  $T_c(x)$ ,  $\mu(x)$ .

Система  $(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$  пересекает участки твердых растворов В, С (рис. 2, 3) соответственно с четырьмя ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) и тремя ( $0,5 \leq x \leq 1,0$ ) шпинельными компонентами (соединениями). Зависимость  $a(x)$  в интервале  $0 \leq x \leq 0,5$  получали с помощью геометрических построений (описано выше) и расчетов по правилу аддитивности с учетом значений параметра кристаллической решетки:  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Из рисунка 2 видно хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных данных. Такое же согласие ( $a_p=0,8452$  нм,  $a_s=0,8450$  нм) наблюдается и для твердого раствора

$(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0,25}(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_{0,25}(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{0,25}(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4)_{0,25}$  (рис. 3, точка n, табл. 1, образец 16).

В интервале  $0,5 \leq x \leq 1,0$  трехкомпонентный состав твердых растворов можно выразить уравнением:



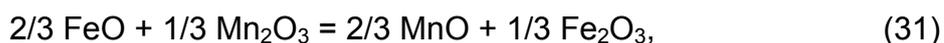
Применяя для правой части уравнения (29) правило аддитивности и используя значения  $a$  для  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4$ , находим:

$$a(x) = 0,8460 - 0,0180x \quad (30)$$

Для  $\text{Ni}_2\text{MnO}_4$  параметр решетки найден ( $a = 0,8280 \pm 0,0003$  нм) из экстраполяции наших экспериментальных данных и работы [3] по двум системам в пределах концентрационного участка C (рис. 2). Рассчитанная по уравнению (30) зависимость  $a(x)$  также коррелирует с экспериментальными данными.

Изменение характера зависимостей  $a(x)$ ,  $T_c(x)$ ,  $\mu(x)$  в системе  $(\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$  при  $x = 0,333$  (рис. 1, точка m) и в системе  $(\text{Ni}_2\text{MnO}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$  при  $x = 0,5$  (рис. 2, точка O) обусловлены сменой химических соединений и ионного состава в твердых растворах. Этот вывод согласуется с выводом, сделанным выше по данным термодинамических расчетов.

Выше определены направления самопроизвольного протекания реакций ионных превращений по изменениям энергии Гиббса, найденным в соответствии с уравнениями (1)–(3), которые не учитывают температурные зависимости энтальпии и энтропии процессов. Оценим влияние последних на  $\Delta G_T^0$  и направление самопроизвольного протекания указанных процессов на примере реакций (11), (8), которые после сокращений одинаковых оксидов описываются соответственно уравнениями:



Такая доля оксидов (ионов) претерпевает превращение при образовании 1 моль  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и 1 моль  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  ( $\text{NiO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ ). Остальная их часть ( $1/3 \text{MnO} + 2/3 \text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO} + 0,5 \text{Mn}_2\text{O}_3$ ) смешивается без указанных превращений (см. уравнения 8, 11), поэтому здесь не учитывается.

Для реакции (31) рассчитывали  $\Delta G_{298}^0$  (1),  $\Delta G_{1200}^0$  (2) по уравнению (1), а  $\Delta G_{1200}^0$  (3) по следующему уравнению [13]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 + \sum [\pi_i (H_T^0 - H_{298}^0)]_{\text{кон.}} - \sum [\pi_i (H_T^0 - H_{298}^0)]_{\text{нач.}} - T \sum [\pi_i (S_T^0 - S_{298}^0)]_{\text{кон.}} + T \sum [\pi_i (S_T^0 - S_{298}^0)]_{\text{нач.}} \quad (33)$$

Для реакции (32) изменение энергии Гиббса рассчитывали для 298 и 800K. Температуры ограничены справочными данными [14].

Значения  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  находили по уравнениям (2), (3).

Подставляя в (1)–(3) значения соответствующих функций для оксидов реакции (31), находим:

$$\Delta H_{298}^0 = -\left(\frac{2}{3} \cdot 385,14 + \frac{1}{3} \cdot 823,41\right) + \left(\frac{2}{3} \cdot 266,94 + \frac{1}{3} \cdot 958,97\right) = -33,61 \text{ кДж},$$

$$\Delta S_{298}^0 = \left(\frac{2}{3} \cdot 59,71 + \frac{1}{3} \cdot 89,96\right) - \left(\frac{2}{3} \cdot 57,49 + \frac{1}{3} \cdot 110,46\right) = -5,35 \text{ Дж/град},$$

$$\Delta G_{298}^0 (1) = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 = -33,61 + 298 \cdot 5,35 \cdot 10^{-3} = -32,02 \text{ кДж},$$

$$\Delta G_{1200}^0 (2) = -33,61 + 1200 \cdot 5,35 \cdot 10^{-3} = -27,19 \text{ кДж}.$$

Различия между величинами  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$ , найденными здесь и представленными в табл. 2, связаны с расхождением значений таких функций для веществ реакции (31) в справочниках [11], [14].

С учетом температурных изменений энтальпии и энтропии реакции (31)  $\Delta G_{1200}^0$  (3) находили по уравнению (33):

$$\begin{aligned} \Delta G_{1200}^0 (3) = & -33,61 + 1200 \cdot 5,35 \cdot 10^{-3} + \left[\frac{2}{3} \cdot 46,44 + \frac{1}{3} \cdot 129,16\right]_{\text{кон.}} - \left[\frac{2}{3} \cdot 48,83 + \right. \\ & \left. + \frac{1}{3} \cdot 128,24\right]_{\text{нач.}} - 1200 \left[\frac{2}{3} \cdot 70,04 \cdot 10^{-3} + \frac{1}{3} \cdot 191,63 \cdot 10^{-3}\right]_{\text{кон.}} + 1200 \left[\frac{2}{3} \cdot 73,97 \cdot 10^{-3} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{3} \cdot 180,25 \cdot 10^{-3}\right]_{\text{нач.}} = -29,88 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

**Таблица 3.** Значения энергии Гиббса для реакций ионных (оксидных) превращений (31), (32) при различных температурах и условиях расчета

| № | Параметр  | Реакция (31)   | Реакция (32) |
|---|---|----------------|--------------|
| 1 | $\Delta G_{298}^0 (1)$ , кДж  | -32,02         | -26,23       |
| 2 | $\Delta G_{1200}^0 (2)$ , кДж   | -27,19         | —            |
| 3 | $\Delta G_{1200}^0 (3)$ , кДж   | -29,88         | —            |
| 4 | Изменение $\Delta G_T^0$ , в %:<br>$\frac{\Delta G_{1200}^0 (2) - \Delta G_{298}^0 (1)}{\Delta G_{298}^0 (1)} \cdot 100$<br>$\frac{\Delta G_{1200}^0 (3) - \Delta G_{298}^0 (1)}{\Delta G_{298}^0 (1)} \cdot 100$ | 15,1<br>6,7    | —<br>—       |
| 5 | $\Delta G_{800\text{К}}^0 (2)$ , кДж  | —              | -25,65       |
| 6 | $\Delta G_{800\text{К}}^0 (3)$ , кДж  | —              | -25,07       |
| 7 | Изменение $\Delta G_T^0$ , в %:<br>$\frac{\Delta G_{800}^0 (2) - \Delta G_{298}^0 (1)}{\Delta G_{298}^0 (1)} \cdot 100$<br>$\frac{\Delta G_{800}^0 (3) - \Delta G_{298}^0 (1)}{\Delta G_{298}^0 (1)} \cdot 100$   | —<br>—         | 2,2<br>4,4   |
| 8 | Температура синтеза шпинелей, К   | 1520 (табл. 1) | 1085 [3]     |

Аналогичным образом рассчитаны  $\Delta G_{298}^0$  (1),  $\Delta G_{800}^0$  (2) и  $\Delta G_{800}^0$  (3) для реакции (32). Результаты представлены в табл. 3. Они показывают, что при учете влияния температуры на значения энтальпии и энтропии энергия Гиббса реакции (31) в интервале 298–1200 К изменяется на 6,7%, а реакции (32) в интервале 298–800 К — на 4,4%.

Такое слабое влияние температуры на изменение  $\Delta G_T^0$  позволяет считать, что направления самопроизвольного протекания реакций ионных (оксидных) превращений, определенные по  $\Delta G_T^0$  без учета температурной зависимости энтальпии и энтропии, сохраняют силу для температур синтеза шпинелей (табл.1).

Таким образом, проведенные в работе исследования подтверждают корректность, рациональность и перспективность термодинамического подхода [1] при получении зависимостей свойств от состава в многокомпонентных системах оксидов со структурой шпинели.

### Литература

1. Зиновик Е.В. Термодинамический подход к получению диаграмм состав-свойство для твердых растворов со структурой шпинели в системе Li-Mn-Fe-O // Укр. хим. журн., 2006. — Т. 72. — № 12. — С. 81–87.
2. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты. — Л.: Энергия, 1968. — 384 с.
3. Wickham D.G. Solid-phase equilibria in the System NiO-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> // I. Inorg. Nucl. Chem., 1964. — V. 26. — № 8. — P. 1369–1377.
4. Зиновик М.А., Найден Е.П., Жиляков С.М. Синтез, атомная структура и магнитные свойства твердых растворов в системе Li<sub>0,5</sub>Fe<sub>2,5</sub>O<sub>4</sub>-Cu<sub>0,5</sub>Fe<sub>2,5</sub>O<sub>4</sub> // Изв. вузов. Физика, 1975. — 10. — С. 114–117.
5. Пухов И.К., Давидович А.Г., Зиновик М.А. К вопросу об измерении точки Кюри ферритов // Журн. «Заводская лаборатория», 1974. — Т. 40. — № 4. — С. 409–412.
6. Зиновик М.А., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. Определение химических соединений и зависимости состав-свойство в многокомпонентных шпинельных твердых растворах // Докл. АН СССР, 1982. — Т. 263. — № 4. — С. 885–889.
7. Зиновик М.А. Рациональный метод получения зависимости состав-свойство в многокомпонентных твердых растворах // Журн. неорган. Химии, 1984. — Т. 29. — № 7. — С. 1811–1817.
8. Реми Г. Курс неорганической химии. — М.: Мир, 1972 (Т.1) и 1974 (Т.2). — 1599 с.
9. Зиновик М.А. О химических соединениях в системе Cu-Fe-O // Журн. неорган. Химии, 1981. — Т. 26. — № 8. — С. 1990–1994.
10. Зиновик М.А. О получении зависимости состав-свойство в многокомпонентных системах оксидов // Журн. неорган. Химии, 1988. — Т. 33. — № 5. — С. 1272–1276.
11. Барон Н.М., Пономарева А.М., Равдель А.А. и др. Краткий справочник физико-химических величин. — Л.: Химия, 1983. — 230 с.
12. Зиновик М.А. Свойства твердых растворов со структурой шпинели в системе Cu-Ni-Mn-Fe-O // Известия АН СССР. Неорган. Материалы, 1998. — Т. 34. — № 12. — С. 1472–1476.
13. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. — М.: Химия, 1969. — 640 с.
14. Уикс К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов: [Справочник]. — М.: Металлургия, 1995. — 585 с.

© Зиновик Е.В., Приседский В.В., Максимова Е.М.,  
Наухацкий И.А., Стругацкий М.Б., 2009

Поступила в редакцию 23.02.2009 г.