

Тетяна Титарчук, Ігор Перкатюк, Семен Лісняк

АНТИСТРУКТУРА ЯК ОСНОВА КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ШПІНЕЛЬНИХ ФЕРИТИВ

Вступ

На сьогоднішній день в хімії твердого тіла одним з найважливіших завдань є дослідження дефектного стану, тобто визначення природи та концентрації дефектів, які в більшості випадків визначають властивості кристалічних речовин. На протязі останніх десяти років нами виконуються дослідження хімії стехіометричних та нестехіометричних сполук. Встановлено, що новим і перспективним в цій галузі є метод кристалоквазіхімії [13, с.1913].

У даній статті розглядаються шпінельні ферити, зокрема літєвий, нікелевий, магнієвий та ін. Існує низка робіт з дослідження механізму утворення шпінельних феритів [3, с.1001; 4, с.117; 6, с.1272; 7, с.365; 9, с.124; 10, с.2196; 11, с.96; 15, с.1; 16, с.1920; 17, с.918; 20, с.1696; 21, с.1529; 22, с.20; 23, с.167; 25, с.120], проте ці роботи є, в певній мірі, застарілими і не завжди відповідають вимогам сучасної науки.

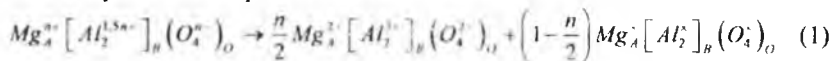
Метою даної роботи є застосування теоретичного підходу до вивчення дефектного стану, нестехіометрії, механізмів реакцій за участю шпінельних феритів в системах тіл: тверде – тверде, тверде – рідина, тверде – газ. Кристалоквазіхімія дає принципово нові можливості при вивченні реакційної здатності і каталізу, при дослідженні фізичних властивостей кристалів, особливо магнітних, електричних та оптичних. Актуальність цієї статті полягає ще й у тому, що виникла потреба експериментального обґрунтування деяких теоретичних положень кристалоквазіхімії.

В основі досліджуваних неорганічних сполук лежить структура благородної шпінелі, кристалохімічна формула якої $Mg_2^+ [Al_2^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$.

В складі елементарної комірки шпінелі вісім формульних одиниць; кисень утворює тетраедричні (А) та октаедричні (В) пустоти, в яких розташовуються магній і алюміній. Кисень, як і магній, знаходиться в тетраедрах (один магній і три алюмінію). За даними [24, с.112], заряд магнію в оксиді рівний +1,18, алюмінію +1,53, тому магній, алюміній і кисень у шпінелі знаходяться в іонно-атомному стані. Неврівноваженість

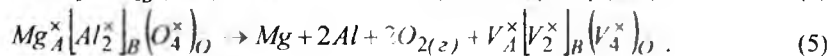
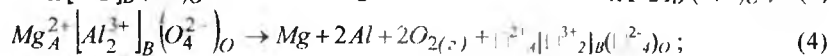
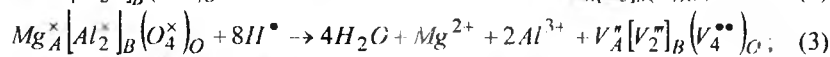
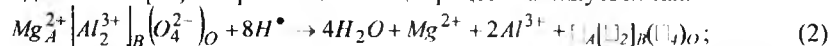
існування іонів чи атомів в таких сполуках підкреслюється вставкою "квазі" і тому відносно науки застосовується термін "кристалоквазіхімія". Використання цього терміну обгрунтоване ще й тим, що один з розділів хімії, який включає дефектні стани, які записуються символікою Вінка-Крегера, називається квазіхімією [8, с.29]. Проте в квазіхімії дефекти розглядаються без врахування кристалічної структури та її координаційних поліедрів.

Позначивши заряд магнію через $n+$, шпінель можна записати у вигляді суми іонних кристалічних і атомних квазіхімічних складових:



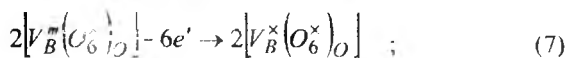
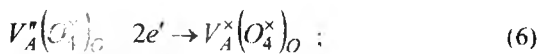
Тут і в подальшому знаки (\times) означають нульовий ефективний заряд, (\bullet) – заряд один плюс, (\ominus) – заряд - один мінус; кристалохімічна вакансія позначається знаком (\square), а квазіхімічна літерою V.

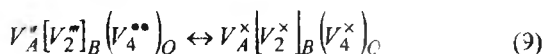
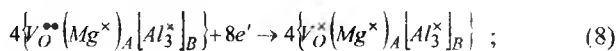
Утворення стехіометричних дефектів за Шюгкі, кристалохімічних і квазіхімічних вакансій можна записати за схемою виділення з решітки шпінелі іонів або атомів. Експериментально виділення іонів можна спостерігати, наприклад, при розчиненні шпінелі в кислоті, виділення атомів відбувається в процесах високотемпературного вуглетермічного відновлення [12, с.54]. Схематично ці процеси запишуться так:



Звичайно, такий запис є умовним: плюс на іонних вакансіях означає зниження електронної густини на кисневому оточенні, мінус показує збільшення електронної густини на металічному тетраедрі. Негативні заряди на атомних вакансіях А і В – наслідок збільшення електронної густини на кисневих поліедрах, позитивні заряди на кисневих вакансіях – результат зменшення електронної густини на металічних надрешітках.

Перерозподіл зарядів на атомних вакансіях шпінелі можна зобразити схемою:

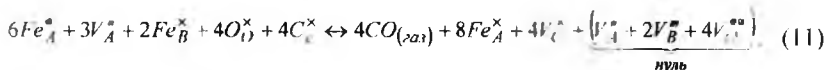




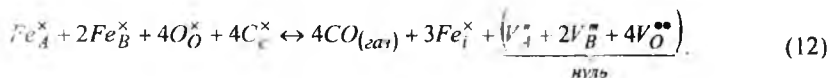
У даному випадку вакансії – це “пусті” вузли (вакуум) кристалічної решітки шпінелі:



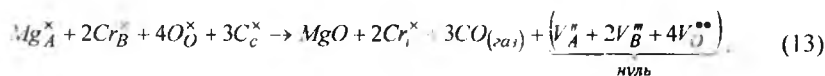
Такий кристалічний вакуум можна назвати *антишпінелюдом*, оскільки у вузлах, де повинні бути іони, їх немає; заряд вакансій чисельно рівний, але протилежний за знаком кристалохімічним складовим [18, с.5]. Наявність вакансій в металічній і кисневій надрешітках в еквівалентних кількостях, які відповідають шпінелі, експериментально спостерігалась при вуглетермічному відновленні хромшпінелю [12, с.54]:



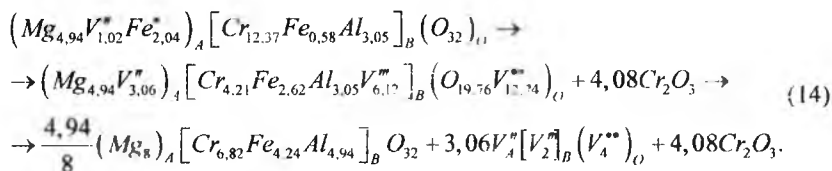
З підвищенням температури проходить одночасне відновлення в еквівалентних співвідношеннях тетраедричного і октаедричного заліза за рівнянням:



У подальшому відновлюється тільки хром за рівнянням:

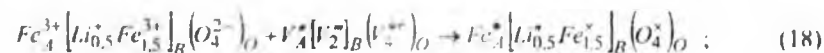
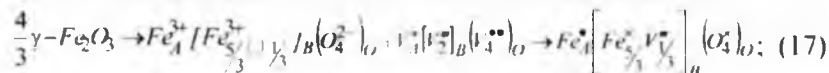
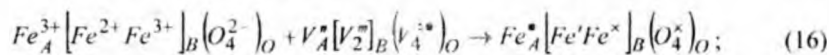
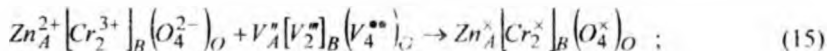


Кількісні вимірювання показали, що при відновленні стехіометричної шпінелі проходить утворення вакансій і їх анігіляція. До цих вимірювань входили визначення кількості виділеного кисню – ступінь відновлення, кількості виділених металів (Fe, Cr, Mg) з тетраедричних і октаедричних позицій (хімічний і кількісний пульой-рентгенофазовий аналіз), а також параметрів елементарних комірок [12, с.73; 15, с.1]. Утворення антишпінелі та її анігіляцію спостерігали експериментально при нагріванні нестехіометричної фази на повітрі, коли із шпінелі виділялась фаза Cr_2O_3 [2, с.150]:



Результати кристалохімічних досліджень хромшпінелідів Білозерського синклінорію Українського щита наведені в [5, с.139]. Експериментально встановлено: наявність стехіометричних та нестехіометричних (з дефіцитом кисню) хромшпінелідів; для нестехіометричних хромшпінелідів встановлена природа дефектів – це вакансії кисню (аніонні вакансії) і вкорінене залізо (III); визначена їх концентрація; розраховані кристалохімічні параметри – період решітки, міжатомні відстані, кут направленості хімічного зв'язку, ступінь оберненості, аніонний параметр. Отримані дані дозволяють прогнозувати фізико-хімічні властивості хромшпінелідів – електропровідність, магнітні та оптичні властивості, реакційну здатність, каталітичні властивості, а також удосконалювати і розробляти технологічні процеси.

Для отримання кристалоквазіхімічного складу необхідно антишпінель сумістити з кристалохімічними складовими [18, с.5]. Це можна розглянути на прикладі нормальної та оберненої шпінелі, а також шпінелі з гетерогенним заміщенням та катіонними вакансіями:



Кристалоквазіхімічний склад, на відміну від кристалохімічного, дає нову важливу інформацію: дані про хімічні елементи і вакансії, донорів і акцепторів, а також їх кристалографічні позиції, а це значною мірою визначає фізичні та хімічні властивості матеріалів. Так, з кристалохімічної формули магнетиту невідомо, що є акцептором – тетраедричне чи октаедричне залізо. Кристалоквазіхімічний склад однозначно показує, що

акцептором є тетраедричне залізо, в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і у фериті літійо донорами виступають відповідно октаедричні вакансії та літій.

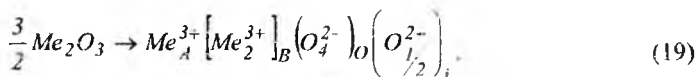
Теоретична частина Механізм взаємодії в системі двох тіл

1. На основі методу кристалоквазіхімії розглядаємо взаємодію в системі *тверде-тверде* на прикладі впливу домішок Me_2O_3 та MeO у шпінелі на фізико-хімічні властивості.

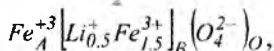
При взаємодії шпінелі з Me_2O_3 спостерігатимуться два випадки:

- 1) стехіометрія за металом;
- 2) стехіометрія за киснем.

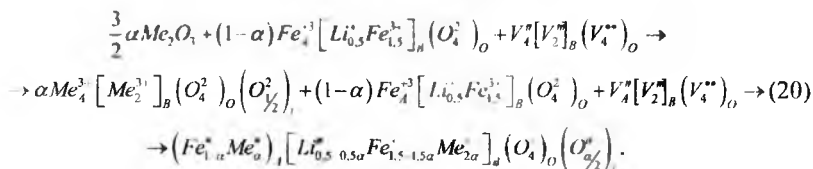
В першому випадку запишемо домішку Me_2O_3 в структурі шпінелі на стехіометрію за металом:



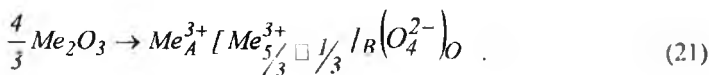
При введенні Me_2O_3 в кількості $\frac{3}{2}\alpha$ в структуру шпінелі, наприклад,



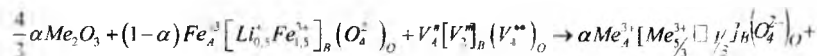
відбувається утворення дефектної структури за схемою:

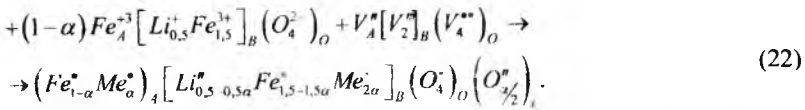


У другому випадку запишемо домішку Me_2O_3 в структурі шпінелі на стехіометрію за киснем :



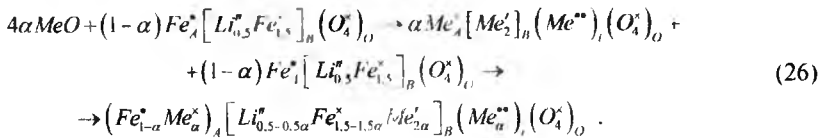
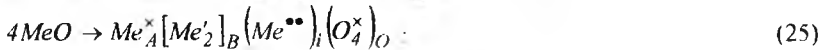
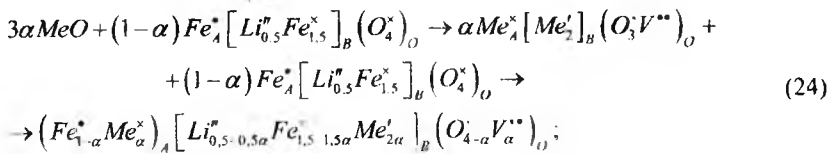
Тоді дефектна фаза утворюватиметься за схемою:





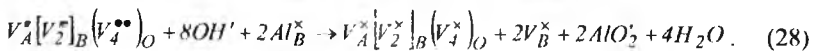
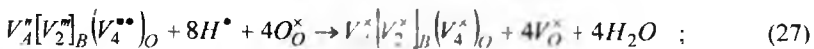
Отже, домішка Me_2O_3 в літійовій шпінелі призводить до утворення дефектної структури, а також до появи $(Me^*)_A$ – акцептора і $(O^*)_i$ або $(V^*)_B$ – донора, які, у свою чергу, можуть визначати електричні, оптичні властивості, реакційну здатність цих сполук.

Аналогічно розглянемо домішку MeO в шпінелі:



Тобто, домішка MeO в структурі шпінелі призводить до утворення дефектної фази та до появи $(Me^*)_B$ – донора і $(V^{**})_O$ або $(Me^{**})_i$ – акцептора.

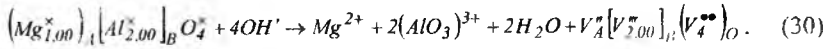
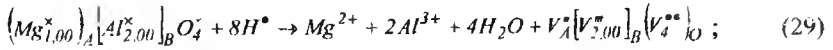
2. Процеси розчинення шпінелі в кислотах і лугах (*система тверде - рідина*) за участю антиструктури записуються так:



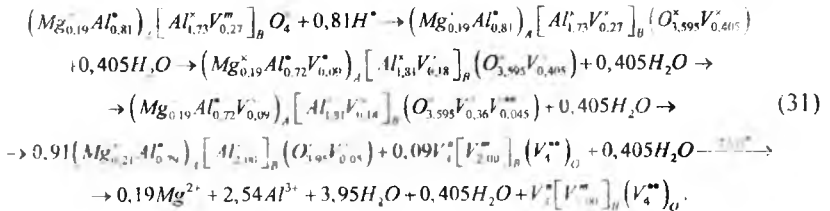
Тут іони водню адсорбуються на катіонних вакансіях, відновлюються і взаємодіють з киснем шпінелі, іони гідроксилу реагують з аніонними вакансіями і октаедричним алюмінієм.

При цьому здійснюється відновлення вакансій і виділення метаалюмінатного аніону [13, с.1916].

В роботі [18, с.7] на основі квазіструктурного складу твердого розчину $MgO-pAl_2O_3$ розглянутий процес розчинення шпінелі в кислоті і лузі. Так, для бездефектної структури ($n=1$):

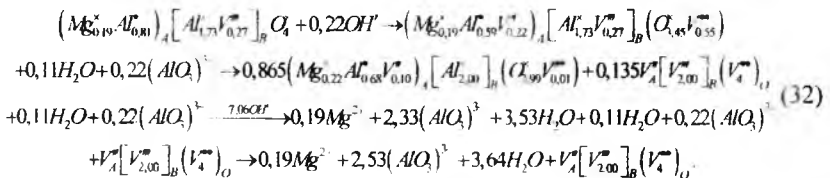


а для дефектної структури ($n=7$):

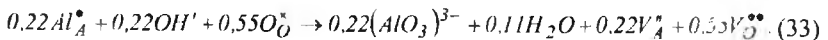


В дефектній структурі іони водню адсорбуються на катіонних октаедричних вакансіях, відновлюються і взаємодіють з киснем шпінелі, утворюючи при цьому аніонні вакансії і воду. Початкове розчинення шпінелі призводить до утворення антиструктури $V_A^x [V_{2,00}^x]_B (V_4^{**})_O$, подальше – до руйнування кристалічної решітки і переходу магнію і алюмінію в розчин.

При розчиненні в лузі:

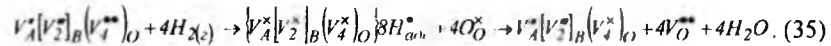
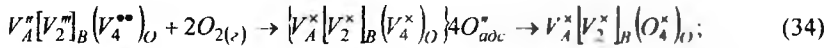


Іони гідроксиду реагують з тетраедричним алюмінієм (Al^x)_A. Алюміній, відновлюючись, взаємодіє з киснем шпінелі і виділяється у вигляді ортоалюмінатного аніону, при цьому утворюються катіонна тетраедрична і аніонна вакансії за схемою:



Початкове розчинення в лузі призводить до зменшення дефектності шпінелі і виділення антиструктури, води й ортоалюмінатного аніону, подальше розчинення призводить до руйнування кристалічної решітки і переходу магнію й алюмінію в розчин.

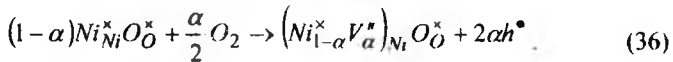
3. Кристалохімічні реакції в системі *тверде – газ* можна проілюструвати на процесах окислення і відновлення газами киснем та воднем:



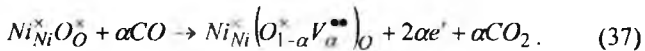
Кисень, як акцептор, взаємодіє з катіонними вакансіями, окислює їх і входить у кристалічну решітку шпінелі. В цьому випадку утворюється шпінель з катіонними вакансіями. Адсорбція водню-донора здійснюється на аніонних вакансіях з наступною взаємодією з киснем решітки шпінелі [13, с.1916].

Механізм реакції окислення

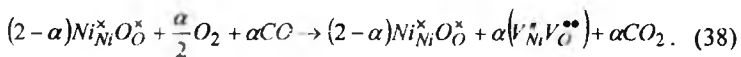
В роботах [1, с.77; 19, с.130] на основі кристалоквазіхімічного методу пояснюється механізм каталізу окислення чадного газу на NiO, Fe₂O₃ та NiFe₂O₄. Механізм перебігу реакції окислення чадного газу полягає в тому, що з поверхнею каталізатора взаємодіють молекули газів O₂ і CO. При адсорбції кисню на поверхні NiO утворюються катіонні вакансії, а оксид буде мати діркову провідність:



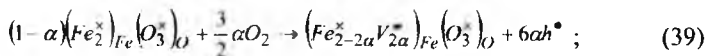
При адсорбції CO утворюються аніонні вакансії і електронна провідність:

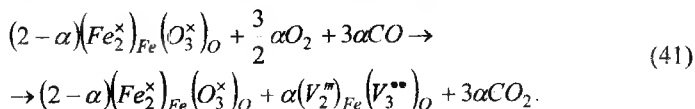
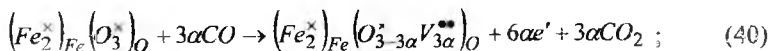


Далі відбувається анігіляція антиструктури NiO та дірка-електрон:



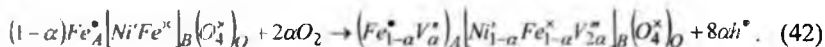
На поверхні Fe₂O₃ проходять такі процеси:



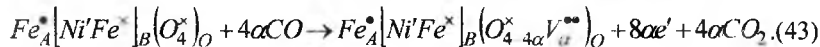


Нікелевий ферит відрізняється від оксидів тим, що він є інвертований і при його синтезі створюються донорні та акцепторні активні центри каталізу $Fe_A^* [Ni'Fe^x]_B (O_4^x)_O$. Кисень, як газ-акцептор, адсорбується на донорних октаедричних активних центрах Ni'_B , монооксид вуглецю адсорбується на тетраедричних активних центрах Fe_A^* .

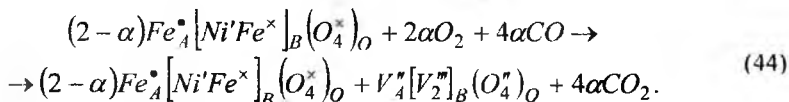
При адсорбції кисню на поверхні $NiFe_2O_4$ утворюються катіонні вакансії та діркова провідність:



При адсорбції CO утворюються аніонні вакансії та діркова провідність:



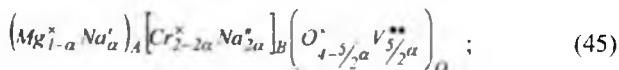
Далі відбувається анігіляція антиструктури $V_4^m [V_2^m]_B (O_4^m)_O$ і дірка-електрон:

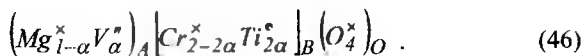


Отже, з рівнянь процесу видно, що каталіз на NiO , Fe_2O_3 та $NiFe_2O_4$ здійснюється через утворення дефектних структур, які за рахунок анігіляції антиструктур та дірок-електронів переходять у початковий стан, що повністю узгоджується із теорією каталізаторів.

Вплив домішок на нормальну шпінель

В роботі [14, с.508] розглянуто введення домішок Na_2O та TiO_2 у нормальну шпінель, якою є хроміт магнію. В результаті отримано наступні дефектні структури:





Із кристалоквазіхімічних формул отриманих хромітів видно, що адсорбція газів-відновників (H_2 , CO , H_2S , NH_3 , CH_4) буде здійснюватися на аніонних вакансіях, у першому випадку, та на титані - у другому, а газі-окисники (O_2 , CO_2 , H_2O , Cl_2) адсорбуються в першу чергу на октаедричних донорних центрах натрію та катіонних вакансіях V_A^* . Порівнюючи хроміти з домішками видно, що при однакових α натрій більше впливає на адсорбційну здатність.

У кислих розчинах іони водню H^+ будуть адсорбуватися на Na_B^n та Na_A' , а також на тетраедричних катіонних вакансіях V_A^* . Що стосується лужних розчинів, то іони гідроксилу OH^- адсорбуються у хромітах, відповідно, на аніонних вакансіях V_O^{**} та на Ti_B^* .

Висновки

1. Кристалоквазіхімічний метод є досить перспективним науковим напрямком досліджень у галузі хімії твердого тіла, який дає принципово нову важливу інформацію про фізико-хімічні властивості кристалічних речовин. За його допомогою можна визначити природу та концентрацію точкових дефектів, які часто зумовлюють властивості (електричні, магнітні, оптичні, реакційну здатність, каталітичну активність та ін.).
2. Кристалоквазіхімічна модель застосовується для розгляду механізму адсорбції газів-донорів, газів-акцепторів, іонів водню H^+ та іонів гідроксилу OH^- поверхнею твердих тіл. Кристалоквазіхімічна модель дає змогу встановити природу активних центрів адсорбції, спрогнозувати технологію одержання речовин із заданою їх концентрацією. Кристалоквазіхімічний механізм може бути застосований для будь-яких металоксидів при розробці енерго- та ресурсозберігаючих гнучких технологій в гетерогенних системах тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина.

1. Адаменко О.М., Лісняк С.С., Немий С.М. Дослідження каталітичних властивостей нікелевого фериту на реакції окислення чадного газу // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – №5. – С.77.
2. Адаменко О.М., Лісняк С.С., Немий С.М. Кристалоквазіхімічні дослідження природних хромшпінелідів та їх перетворення при нагріванні // Доповіді НАН України. – 1999. – №5. – С.150.

3. Башкиров Л.А., Зубец А.В., Паньков В.В. Механизм взаимодействия ортоферрита лития с гематитом // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. - 1985. - т.21. - №6. - С.1001.
4. Башкиров Л.А., Паньков В.В. Механизм и кинетика образования ферритов. – Минск.: Наука и техника. – 1988. – С117.
5. Кристаллохимические исследования хромшпинелидов Билезерского синклинория (Украинский щит)/ Л.С. Галецкий, С.М. Демброхотов, С.С. Лисняк, С.М. Немый // Минералогический журнал. – 2009. – т.22. - №4. – С.139.
6. Зичовик М.А. О получении зависимости состав-свойство в многокомпонентных системах оксидов со структурой шпинели // Журнал неорганической химии. - 1988. - т.33. - №5. - С.1272.
7. Карагедов Г.Р., Коновалова Е.А., Грибков О.С. Влияние предистории реагентов и условий проведения реакции на кинетику синтеза пентаферрита лития // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1991. - т.27. - №2. - С.365.
8. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир. – 1969. С.29.
9. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия. – 1979. – С.124.
10. Леонтьева Г.В. Синтез литий-марганцевых шпинелей для неорганических ионно-обменных материалов // Журнал неорганической химии. - 1988. - т.33. - №9. - С.2196.
11. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. – Л.: Химия. - 1983. – С.96.
12. Лисняк С.С. Кристаллоквазихимический механизм высокотемпературных превращений на шпинелидных соединениях: Дис...докт. хим. наук / Львов. ун-тет им. И.Франко, 1993. - С.54, 73.
13. Лисняк С.С. Кристаллоквазихимическая модель исследования в химии твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – т.28. - №9. – С.1913.
14. Кристаллоквазіхімічний механізм адсорбції з газоподібного та рідкого середовища поверхнею твердих тіл типу шпінелі і гранату/ С.С. Лисняк, А.В. Бітнева, В.О. Коцюбинський, І.П. Яремій, Г.В. Мухін // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – т.2. - №3. – С.508.
15. Лисняк С.С., Боднарчук В.И., Мельник П.М. Кристаллоквазихимический механизм восстановления магнетита // Изв.ВУЗов: Черная металлургия. – 1991. - №5. – С.1.
16. Лисняк С.С., Фольта М.В. Взаимодействие карбоната лития с ферритами // Неорганические материалы. – 1991. – т.27. - №9. - С.1920.

17. Мурашев В.В., Поротников В.В. Физико-химическое исследование фазообразования в системе $\text{LiFeO}_2 - \text{Li}_4\text{TiO}_4$ // Журнал неорганической химии. - 1992. - т.37. - №4. - С.918.
18. Немий С.М. Квазіструктурний склад та точкові дефекти мінералів групи шпінелі: Автореф.дис...канд.геол.наук: 04.00.20 / Львів. нац. ун-т ім.І.Франка. – Львів,2000. – С.5,7.
19. Немий С.М. Кристалоквазіхімічний механізм каталізу окислення чадного газу на металооксидах системи $\text{Ni} - \text{Fe} - \text{O}$ // Геоecологічні проблеми Івано-Франківщини та Карпатського регіону: Збірник наукових праць Ів.-Фр.держ.техніч.ун-ту нафти і газу. -- Івано-Франківськ: Екор, 1998. – С.130.
20. Олейников Н.Н., Судзиловская Т.Н., Степанов Е.Г. Образование LiFeO_2 в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1987. - №10. - С.1696.
21. Судзиловская Т.Н., Степанов В.Г., Волков М.И. Взаимодействие карбоната лития с гематитом в изотермических условиях // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1990. - т.26. - №7. - С.1529.
22. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. – М.: Изд-во Московск.ун-та. – 1973. – С.3.
23. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М. - 1963. – С.167.
24. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. – М.: Химия. – 1982. – С.112.
25. Шпінеліди в системі: оксид магнію - сексвіоксиди заліза і хрому, їх кристалоквазіхімія та процеси відновлення / А.В. Бітнєва, С.С. Лісняк, М.П. Матківський, С.М. Немий // Вісник Прикарп. ун-ту ім.В.Стефаника. - Сер.Хімія, Вып.І. - Івано-Франківськ, 2001. - С.3.

Tatarchuk T., Perkatyuk I., Lisnyak S. Antistructure as a basis of crystalquasichemical investigations of spinelide ferrites. The object of investigation in this article are such kind of chemical compound as ferrites with the help of crystalquasichemical method. Quasistructural composition of stoichiometrical and nonstoichiometrical materials – spinels – gives fundamentally new information about the physical-chemical characteristics of compound (electrical, magnetic, optical, reactive ability, catalic activity etc.). Quasistructural mechanism of transformation of spinelides has been analysed which includes formation and annihilation of antistructure. Litr.25.