

Галина Бойко, Семен Лісняк

ДЕФЕКТНІСТЬ ФАЗ ТА ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА  
ПРИ ВЗАЄМОДІЇ МАГНІЙ І ФЕРУМ (III) ОКСИДІВ  
З УТВОРЕННЯМ ФЕРИТУ МАГНІЮ.

Вступ

Вивчення поверхневих явищ при утворенні шпінелідних систем є важливим, як з точки зору встановлення механізму цих процесів, так і в технології феритів.

Твердофазні взаємодії, на відміну від реакцій в рідкому або газовому середовищі, складаються із двох фундаментальних процесів: власне хімічної реакції і переносу речовини до реакційної зони [1, 2].

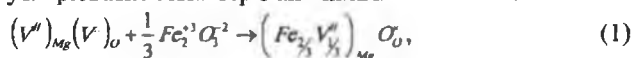
На жаль, приведені механізми твердофазних взаємодій є застарілими і не відповідають вимогам сучасної науки. Без сумніву, реакції з участю твердих кристалічних речовин здійснюються через утворення нестехіометричних дефектних фаз.

В даній роботі наведені процеси, що відбуваються в системі  $MgO-Fe_2O_3$  з позиції дефектоутворення [4, 5]. Розглянуто кристалоквазіструктурний механізм утворення фериту магнію, реакція проходить як на поверхні магнію оксиду, так і на поверхні ферум (III) оксиду.

Теоретична частина

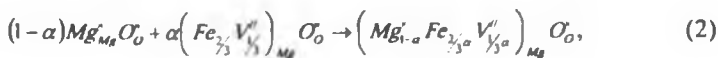
*Процеси, що відбуваються на поверхні магній оксиду*

**Стехіометрія по кисню.** Для отримання стехіометрії по кисню необхідно, щоб кількість кисню в ферум (III) оксиді відповідала кількості кисню в магній оксиді, тому потрібно взяти  $\frac{1}{3}Fe_2O_3$  або  $Fe_{\frac{2}{3}}O$ . В якості матриці використовуємо антиструктуру магній оксиду, яка записується  $(V^{II})_{Mg}(V^{III})_O$ . Тоді при резонансі антиструктурного вакууму з стехіометричним по кисню ферум (III) оксидом буде утворюватися кластер з аніонними вакансіями.



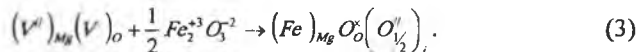
де V – вакансія;  
<sup>-</sup> – негативний заряд;  
+ – позитивний заряд.

Для отримання оксиду з аналогічним типом дефектів, необхідно взяти  $\alpha$  молей утвореного кластеру і  $(1-\alpha)$  молей матриці:



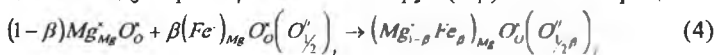
де х – ефективний нуль.

Стехіометрія по металу. Для отримання стехіометрії по металу, необхідно, щоб кількість металу в гематиті відповідала кількості металу в магній оксиді, тому потрібно взяти  $\frac{1}{2}Fe_2O_3$  або  $FeO_{\frac{3}{2}}$ . При суміщенні антиструктури з стехіометричним по металу ферум (III) оксидом одержимо:



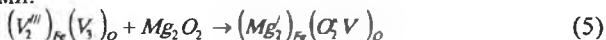
Ми отримали дефектний кластер з вкоріненням киснем.

Оскільки матриця з кластером повинні разом складати 1 моль, то для отримання цинк оксиду беремо  $\beta$  молей кластеру і  $(1-\beta)$  молей матриці.

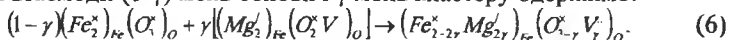


*Процеси, що відбуваються на поверхні ферум (III) оксиду*

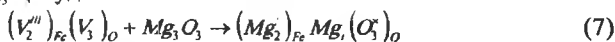
Стехіометрія по металу. Так як ми розглядаємо процеси, що відбуваються на поверхні  $Fe_2O_3$ , то в якості матриці буде антиструктура феруму (III) оксиду  $\left(V_2^{\prime\prime}\right)_{Fe}\left(V_3\right)_{o}$ . Стехіометричний по металу магній оксид буде мати вигляд  $2MgO$  або  $Mg_2O_2$ , тоді внаслідок резонансу антиструктури і  $Mg_2O_2$  одержимо кластер з катіонними вакансіями:



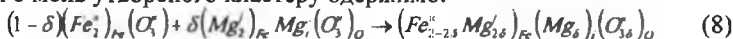
При взаємодії  $(1-\gamma)$  моль основи і  $\gamma$  моль кластеру одержимо:



Стехіометрія по кисню. Так як ми розглядаємо процеси, що відбуваються на поверхні  $Fe_2O_3$ , то в якості матриці буде антиструктура ферум (III) оксиду  $\left(V_3^{\prime\prime}\right)_{Fe}\left(V_3\right)_{o}$ . Стехіометричний по кисню магній оксид буде мати вигляд  $3MgO$  або можна умовно записати так -  $Mg_3O_3$ , тоді внаслідок суперпозиції антиструктури і  $Mg_3O_3$  будемо мати:

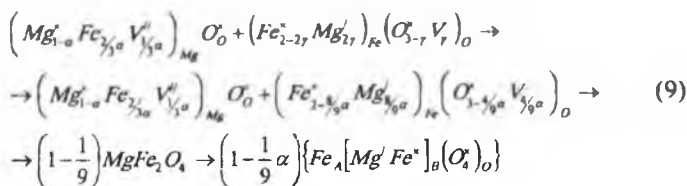


Ми одержали кластер з вкоріненням магнієм. При взаємодії  $(1-\delta)$  моль матриці і  $\delta$  моль утвореного кластеру одержимо:



При проходженні реакцій на поверхні магній оксиду можливе утворення двох видів дефектів – катіонні вакансії і вкорінене залізо, а процеси на поверхні оксиду заліза супроводжуються утворенням аніонних вакансій і вкоріненого магнію.

Внаслідок взаємодії одержаних кластерів проходять реакції утворення шпінельного фериту магнію. Зокрема, кластер з катіонними вакансіями взаємодіє з кластером, що містить аніонні вакансії:

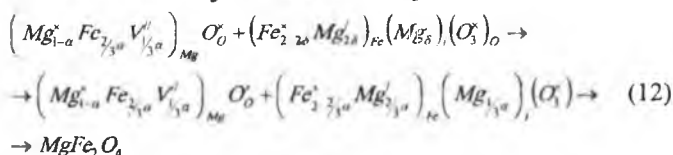


$\gamma$  ми замінили на  $\alpha$ , зважаючи на те, що на один атом магнію у фериті припадає два атоми заліза. В даному випадку запишемо:

$$1 - \alpha + 2\gamma = \frac{1}{3}\alpha + 1 - \gamma; \text{ звідки } \gamma = \frac{4}{9}\alpha. \quad (10)$$

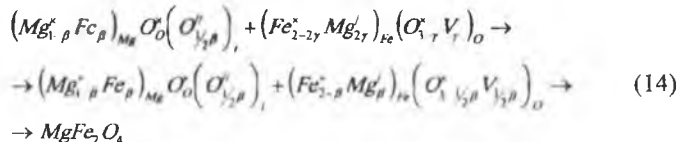
При взаємодії оксидів з аніонними вакансіями і вкоріненим магнієм повинне виконуватися співвідношення:

$$1 - \alpha + 2\delta + \delta = \frac{1}{3}\alpha + 1 - \delta; \text{ тоді } \delta = \frac{1}{3}\alpha. \quad (11)$$



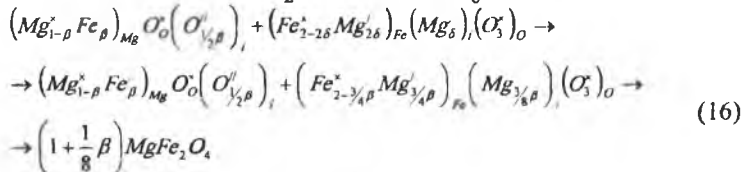
Реакція взаємодії оксидів з вкоріненим киснем і катіонними вакансіями повинна відповідати умові (13):

$$1 - \beta + 2\delta = \frac{\beta}{2} + 1 - \delta; \delta = \frac{1}{2}\beta \quad (13)$$



При взаємодії оксидів з вкоріненим киснем і магнієм  $\delta$  можна замінити на  $\beta$  і записати так:

$$1 - \beta + 2\delta + \delta = \frac{\beta}{2} + 1 - \delta; \text{ тоді } \delta = \frac{3}{8}\beta. \quad (15)$$

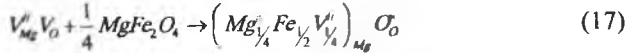


Отже, внаслідок взаємодії оксидів з такими дефектами як вкорінені кисень і магній, а також катіонні і аніонні вакансії утворюється бездефектний магній ферит.

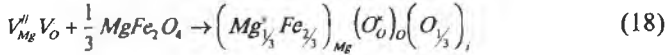
Так як ми вже розглянули механізм утворення фериту магнію, то тепер необхідно простежити, які процеси будуть відбуватися на двох реакційних зонах  $MgO / MgFe_2O_4 / Fe_2O_3$ .

*Реакції з боку магній оксиду*

Стехіометрія по кисню.

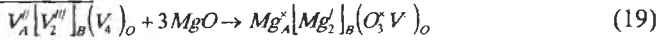


Стехіометрія по металу.

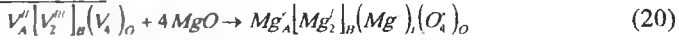


*Реакції з боку шпінельного магній фериту*

Стехіометрія по металу.

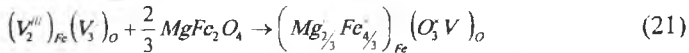


Стехіометрія по кисню.

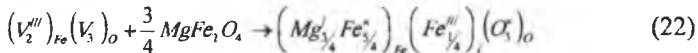


*Реакції з боку оксиду заліза*

Стехіометрія по металу.



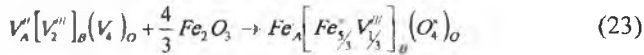
Стехіометрія по кисню.



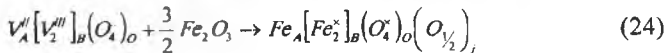
Міжкатомні відстані іонів  $Fe^{+3}$  та  $Mg^{+2}$  відповідно становлять 2,02 Å і 2,15 Å [6], тому більш імовірним є вкорінення  $Fe^{+3}$ , так як у нього міжкатомна відстань менша, хоча не виключено, що за специфічних умов може вкорінюватися  $Mg^{+2}$ .

*Реакції з боку магній фериту*

Стехіометрія по кисню.

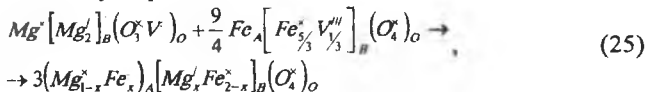


Стехіометрія по металу.

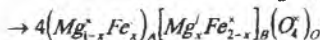
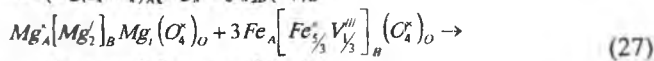
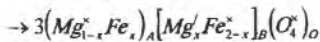
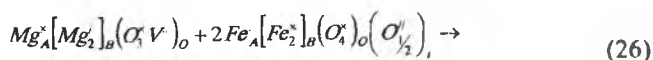


*Процеси, що відбуваються в межах шпінельної фази*

Кластери, утворені в результаті процесів на реакційних поверхнях, також взаємодіють між собою з утворенням шпінелей з різним ступенем оберненості.



де  $x$  – ступінь оберненості шпінелі, який залежить від умов синтезу.



Отже, ми розглянули механізм утворення магнієвого фериту з позицій кристалоквазіхімії, а також поверхневі явища, які відбуваються на границі розподілу фаз  $MgO / MgFe_2O_4 / Fe_2O_3$ .

## Висновки

Результатом роботи є встановлення природи дефектів в оксидах магнію та заліза, механізму реакції утворення фериту магнію. Встановлено, що на поверхні оксиду магнію утворюються два види дефектів, а саме: катіонні вакансії і вкорінене залізо, а процеси на поверхні оксиду заліза супроводжуються утворенням аніонних вакансій і вкоріненого магнію. На реакційних поверхнях магнію оксид – шпінель – ферум (III) оксид процес також відбувається за рахунок шпінельних дефектних фаз.

Одержані результати мають не тільки важливе теоретичне значення, але і практичне.

1. Третьяков Ю. Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов: Учебн. пособие. – М.: Изд-во Моск.ун-та, 1985. – 256 с.
2. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
3. Sockel H. G., Schmalzried H. Materials Science Research. N. – Y., Plenum Press, 1966, V. III. P. 61-73.
4. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхімічний механізм високотемпературних превращень на шпинелідних соединениях: Автореф. дис ... д-ра хим. наук: - Львов, Унивeрситет им. И. Франко, 1993. – 22 с.
5. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхімічная модель исследований в химии твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28. - №9. – С. 1913-1917.
6. Лисняк С.С., Матківський М.П., Перкатюк І.Й. Система характеристичних міжатомних відстаней і похибки при застосуванні іонних радіусів у кристалохімії // Український хімічний журнал. – 2003. – Т. 69. - №8. – С.88-94.

Boyko G., Lisnyak S. Surface phenomenon and defect phases magnesium oxide with ferrum (III) oxide with formation of magnesium ferrite. It was considered process of magnesium oxide formation from position of defect state chemistry. It was determined, that on the magnesium oxide surface created defect phases with anion vacancies and installation oxygen, and on the ferrum (III) oxide surface – cation vacancies and installation magnesium. The reaction of the obtain of magnesium ferrite go off through nonstoichiometrical spinals. It was investigated. That surface phenomenon on the border magnesium oxide – spinal accompanied by formation anion vacancies and installation ferrum. And from the ferrum (III) oxide – spinal side – cation vacancies and installation magnesium. Litr. 6.