

ПРИРОДА ДЕФЕКТІВ У ФЕРИТІ ЦИНКУ ПРИ ВВЕДЕННІ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНИХ ДОМІШОК МЕТАЛОКСИДІВ

Вступ

Властивості неорганічних речовин дуже часто визначаються природою і концентрацією дефектів, тому важливим є створення матеріалів із заданою природою і концентрацією дефектів. В якості об'єкта дослідження нами вибрано цинку ферит. Цинковий ферит – $ZnFe_2O_4$ – має нормальну шпінельну структуру [1]; виходячи з його квазіструктурної формули $Zn^{\times}_A[Fe^{\times}_2]_B(O^{\times}_4)_C$, катіони та аніони в цьому фериті мають ефективний нульовий заряд (\times), тобто домішкові активні центри тут відсутні [2]. Метою даної роботи було встановити природу дефектів при додаванні донорних та акцепторних домішок металоксидів у $ZnFe_2O_4$.

Експериментальна частина

Активні центри створюються шляхом введення домішок у ферит цинку. Їх введення повинно бути науково обґрунтованим: середня ступінь окислення у цинковому фериті має проміжне між +2 і +3 значення. Для того, щоб створити різні дефекти, потрібно вводити домішки, які мають меншу ступінь окислення, ніж середня, або більшу. У випадку, коли вводимо сполуку металу з *меншим ступенем окислення* (наприклад, Me_2O , MeO), кисню входить у шпінель менше. В цьому випадку (стехіометрія по металу) будуть дефекти аніонні вакансії. Якщо ж брати стехіометрію по кисню, то буде надлишок металу (наприклад, $4MeO \rightarrow Me_4O_4$, порівняно з Me_3O_4 у шпінелі), утворюватимуться дефекти “вкорінений метал”. Якщо взяти оксид металу з *більшим ступенем окислення*, ніж середня в шпінелі (наприклад, Me_2O_3 , MeO_2), то буде спостерігатися наступна природа дефектів - вкорінений кисень (у випадку стехіометрії по металу) та катіонні вакансії (у випадку стехіометрії по кисню).

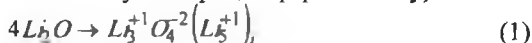
Зразки для досліджень готували із вихідних речовин: Fe_2O_3 (“ч.д.а.”), Li_2CO_3 (“х.ч.”), MgO (“х.ч.”), TiO_2 (“х.ч.”), Cr_2O_3 (“ч.д.а.”) за звичайною керамічною технологією при температурі 1173 К на протязі 4 годин в атмосфері повітря із наступним охолодженням разом з пічкою (для гомогенізації суміші використовували метод поступових розведень порошкоподібних речовин).

Результати та обговорення

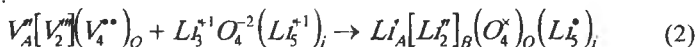
Введення домішок у нормальну шпінель створює активні центри, концентрація яких залежатиме від концентрації домішок. Розглянемо чотири випадки: активацію будемо проводити катіонами меншої і більшої, ніж катіони шпінелі, зарядності, а саме Li_2O , MgO , Cr_2O_3 та TiO_2 .

Введення Li_2O в ZnFe_2O_4 (літію оксид формально записуємо у вигляді стехіометричної по оксигену та стехіометричної по металу шпінелі):

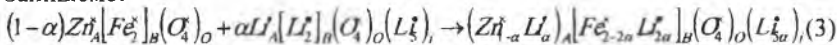
а) *стехіометрія по оксигену* (при цьому необхідно, щоб кількість оксигену в домішці відповідала кількості оксигену в матриці – фериті цинку):



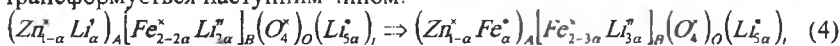
Записуємо антишпінелід - $V_A^+ [V_2^+ (V_4^{\bullet\bullet})]_O$ – антиструктура шпінелі, яка являє собою вільні вакансії, які залишаються після того, як катіони і аніони покинуть свої позиції [3]. Перетворюємо сполуку, яку ми додаємо, в кристалоквазіхімічну формулу шпінелі (шляхом резонансу антиструктури із структурою):



Кластер з Li_2O - це тільки домішка, кількість якої можна змінювати. Основна речовина (матриця) – цинку ферит. Сума по матриці та кластеру повинна становити 1 моль. Тому візьмемо α моль кластеру і $(1-\alpha)$ моль матриці. Запишемо:

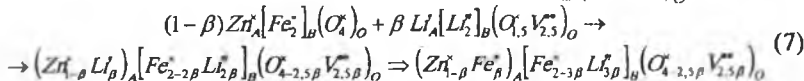
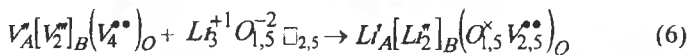
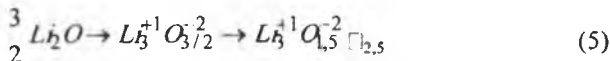


Літій має спорідненість до октаедричних позицій, тому дана формула трансформується наступним чином:



В даному випадку літій є джерелом електронних дефектів та дефектів вкорінення. Кристалоквазіхімічна формула дає змогу прогнозувати хімічні властивості утвореного дефектного цинкового фериту [4]. Газо-донори (відновники, такі як H_2 , CO , H_2S , NH_3 , CH_4) будуть адсорбуватися на вкоріненому літії Li_i^+ та Fe_a^+ , які мають надлишок позитивного заряду; газо-акцептори (O_2 , CO_2 , H_2O , Cl_2) адсорбуються на активних центрах з надлишком негативного заряду - це відбуватиметься на октаедричному літії Li_B^+ . Таким чином, введення літій оксиду у нормальну шпінель, якою є цинковий ферит, утворює відповідні центри адсорбції.

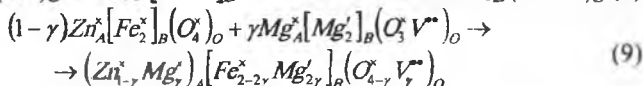
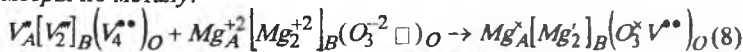
б) *стехіометрія по металу* (при цьому необхідно, щоб кількість металу в домішці відповідала кількості металу в матриці – цинковому фериті):



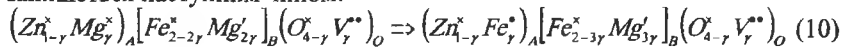
Адсорбція газів-відновників буде здійснюватися на аніонних вакансіях, а газо-окисники адсорбуються на октаедричних донорних центрах літію Li_B^+ .

Введення MgO в ZnFe₂O₄:

а) *стехіометрія по металу*:

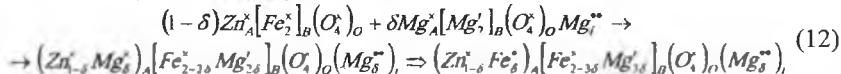
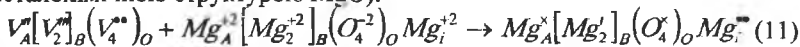


Оскільки Mg⁺² має більшу спорідненість до октаедричних позицій, а Fe⁺³ може знаходитися і в тетраедричних, і в октаедричних позиціях, то ця формула запишеться наступним чином:



В даному випадку будуть спостерігатися дефекти аніонні вакансії та електронні дефекти. Кристалоквазіхімічна формула дає змогу прогнозувати хімічні властивості утвореного дефектного фериту цинку. У кислих розчинах іони гідрогену H⁺ будуть адсорбуватись на Mg_B['], відновлюватись і взаємодіяти з киснем шпінелі, утворюючи при цьому воду і аніонні вакансії. Початкове розчинення шпінелі призводить до утворення антиструктури V_A[V₂](V₄^{••})_O, подальше - до руйнування кристалічної решітки і переходу магнію, цинку і феруму в розчин. Що стосується лужних розчинів, то іони гідроксиду OH⁻ адсорбуються на тетраедричному ферумі Fe_A[•] та на аніонних вакансіях V_O^{••}.

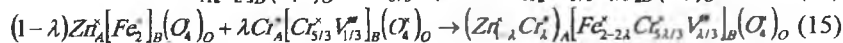
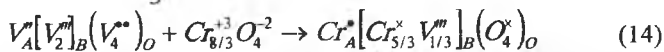
б) *стехіометрія по оксигену* (запишемо резонанс антиструктури шпінелі з кристалохімічною структурою MgO):



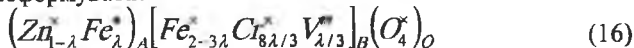
В даному випадку спостерігаються дефекти - вкорінений метал (Mg_B^{••})_i, тетраедричний магній з надлишком негативного заряду та октаедричний ферум з надлишком позитивного заряду.

Введення Cr₂O₃ у ZnFe₂O₄:

а) *стехіометрія по оксигену*:

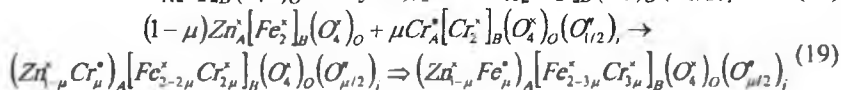


Оскільки Cr⁺³ має більшу спорідненість до октаедричних позицій, то цю формулу слід трансформувати:



Тут будуть електронні дефекти, джерелом яких є Fe_A[•], та катіонні вакансії в октаедричних позиціях.

б) *стехіометрія по металу*:



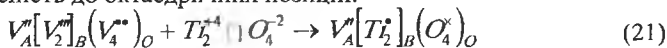
В даному випадку з'являється $(Me^x)_A$ - акцептор і (O) , або $(V^m)_B$ - донор, які своєю чергою можуть визначати властивості цих сполук (електричні, оптичні, реакційну здатність та ін.).

Введення TiO_2 у $ZnFe_2O_4$ (зарядність металу в домішці вища, ніж середня у цинковому фериті):

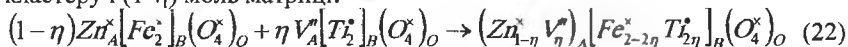
а) *стехіометрія по оксигену* (потрібно взяти 2 моль TiO_2 і трансформувати ці молі в кристалохімічну формулу шпінелі):



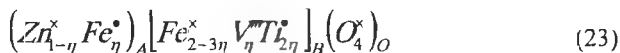
Запишемо резонанс структури з антиструктурою шпінелі. Титан має велику спорідненість до октаедричних позицій:



Напишемо резонанс на 1 моль шпінелі з домішкою TiO_2 . Візьмемо η моль кластеру і $(1-\eta)$ моль матриці:

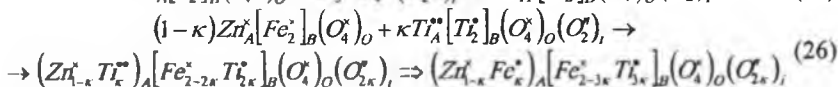
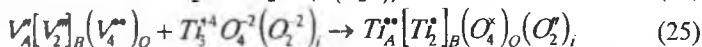


Крім цієї формули може бути інший остаточний варіант, бо Fe^{3+} та катіонні вакансії можуть розподілятися по тетраедричних і октаедричних позиціях. Тоді треба записати другий варіант – катіонні вакансії в октаедричних позиціях:



В даному випадку спостерігаються дефекти – катіонні вакансії та електронні дефекти.

б) *стехіометрія по металу* (трансформуємо 3 моль TiO_2 в кристалохімічну формулу шпінелі):



Дефекти – вкорінений оксиген та ферум і титан з надлишком позитивного заряду. Розчиняючи цинковий ферит з дефектами вкоріненого оксигену у кислоті протони гідрогену H^+ будуть адсорбуватися на вкоріненому оксигені $(O_{2\kappa})_i$, а молекулярний гідроген (H_2), як донор електронів, – на Ti_B^m .

Можливі випадки, коли спостерігатимуться обидва види природи дефектів: вкорінення та вакансії. Кристалоквазіхімічні формули дають змогу прогнозувати хімічні властивості утвореного дефектного цинкового фериту. У випадку *стехіометрії по оксигену* у дефектному фериті цинку з домішками оксидів металів меншої зарядності (Li_2O , MgO), ніж середня у шпінелі, спостерігатимуться дефекти вкорінений метал, а з домішками оксидів металів більшої зарядності (Cr_2O_3 , TiO_2), ніж середня у шпінелі, спостерігатимуться дефекти – катіонні вакансії. Якщо ж розглядати *стехіометрію по металу* у дефектному цинковому фериті з домішками оксидів металів Li_2O та MgO , будуть дефекти аніонні вакансії, а з домішками Cr_2O_3 , TiO_2 – вкорінений оксиген. Ці дефекти і створюють активні центри адсорбції газів-донорів, газів-акцепторів, іонів гідрогену H^+ та іонів OH^- на поверхні дефектного цинкового фериту.

Висновки

1. В роботі вперше розглянуто кристалоквазіхімічний механізм впливу домішок на природу дефектів і властивості цинкового фериту. Встановлено природу активних центрів адсорбції, наявність яких змінює його реакційну здатність, адсорбційні та каталітичні властивості.

2. Домішки оксидів металів в шпінелі призводять до утворення дефектної структури, а також до появи акцепторів і донорів, які в свою чергу можуть визначати властивості цих сполук (електричні, оптичні, реакційну здатність та ін.)

1. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. – М.: Мир, 1976. – т.1. – 315с.
2. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхімічная модель исследования в химии твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – т.28. – № 9. – с.1913 – 1917.
3. Немий С.М. Квазіструктурний склад і точкові дефекти мінералів групи шпінелі : Автореф. дис...канд. геол. наук: 04.00.20 / Львів. нац. ун-т ім.І.Франка. – Л., 2000. – 20с.
4. Кристаллоквазіхімічний механізм адсорбції з газоподібного та рідкого середовища поверхнею твердих тіл типу шпінелі і гранату / Лисняк С.С., Бітнева А.В., Коцюбинський В.О., Ярмій І.П., Мухін Г.В. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – т.2. – № 3. – с.507 – 510.

Lisnyak S., Tatarchuk T., Semaniv N. The nature of defects in zinc ferrite at introduction of donor and acceptor additives of metalloxides. In the article it is considered quasistructural mechanism of defect's forming during the interaction between zinc ferrite ZnFe_2O_4 and metalloxides Li_2O , MgO , Cr_2O_3 , TiO_2 . It is determined the nature of active centers, which has influence on the reactionary ability, adsorption and catalic activity of zinc ferrite. It is considered mechanism of adsorption in the systems: zinc ferrite – gas, zinc ferrite – acid, zinc ferrite – alkali. Litr. 4.