

ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

УДК 548.4

Т.Р. Татарчук, Н.Д. Палійчук

Антиструктурна модель утворення $ZnFe_2O_4$, отриманого співосадженням гідроксидів цинку та феруму(ІІІ)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Запропоновано антиструктурний механізм утворення фериту цинку шляхом взаємодії гідроксидних дефектних фаз. Описано поверхневі явища, які відбуваються на межі розподілу фаз $Zn(OH)_2$ | $Fe(OH)_3$. Передбачено природу поверхневих активних центрів: катйонних та аніонних вакансій, вкорінених атомів Цинку або Оксигену. Змодельовано утворення чотирьох типів домішкових кластерів на поверхні гідроксидних матриць та їх взаємодію між собою з утворенням шпінельного $ZnFe_2O_4$. Антиструктурне моделювання поверхневих взаємодій між цинк гідроксидом та ферум(ІІІ) гідроксидом дозволяє спрогнозувати формування шпінельної структури за участю антиструктур матриці та гідроксидів, приведених до відповідного стехіометричного вигляду.

Ключові слова: цинковий ферит, шпінель, дефект, вакансія, антиструктурна модель.

T.R. Tatarchuk, N.D. Paliychuk

Antistructural Model of $ZnFe_2O_4$ Formation from Coprecipitation Zinc and Ferrum(III) Hydroxides

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The antistructural mechanism of formation zinc ferrite through interaction by defective hydroxide phases was described. The surface phenomena that occur on the boundary phase distribution $Zn(OH)_2$ | $Fe(OH)_3$ was described. The formation of kationic and anionic vacancies, rooted zinc atoms or oxygen atoms was provided. Shows the reaction of four types of crystal impurity clusters on the surface of the hydroxide matrix and their interaction with each other to form stoichiometric $ZnFe_2O_4$. Antistructural modeling of surface interactions between zinc hydroxide and ferrum(III) hydroxide can trace the formation of spinel structure with the participation of antistructure of matrix and reduced to the corresponding stoichiometric hydroxide species.

Key words: zinc ferrite, spinel, defect, vacancy, antistructural model.

Стаття поступила до редакції 10.08.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Цинковий ферит $ZnFe_2O_4$ привертає увагу дослідників завдяки своїм фізико-хімічним властивостям та застосуванню у фотокаталізі. Його властивості, головним чином, пояснюються мікроструктурою, яка залежить від методів та умов синтезу. На сьогодні для отримання цинкового фериту використовуються такі методи, як традиційний керамічний метод, гідротермальний синтез, золь-гель метод, метод хімічного співосадження, які здійснюють вплив на розмір кристалів і температуру спікання [1-8].

$ZnFe_2O_4$ кристалізується у структурному типі шпінелі (рис. 1). Шпінельні ферити характеризуються щільноупакованою кубічною структурою йонів Оксигену, в якій тетраедричні (А) і октаедричні (В) вузли зайняті катйонами. Цинковий ферит належить до класу нормальних шпінелей, які переважно мають розподіл катйонів $Zn_A^{2+}[Fe_B^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$. Він парамагнітний за кімнатних температур. Однак, при різних методах синтезу (наприклад співосадження, швидке охолодження чи механо-хімічна активація), певні йони Fe^{3+} можуть займати тетраедричні та октаедричні вузли, утворюючи обернену структуру шпінелі.

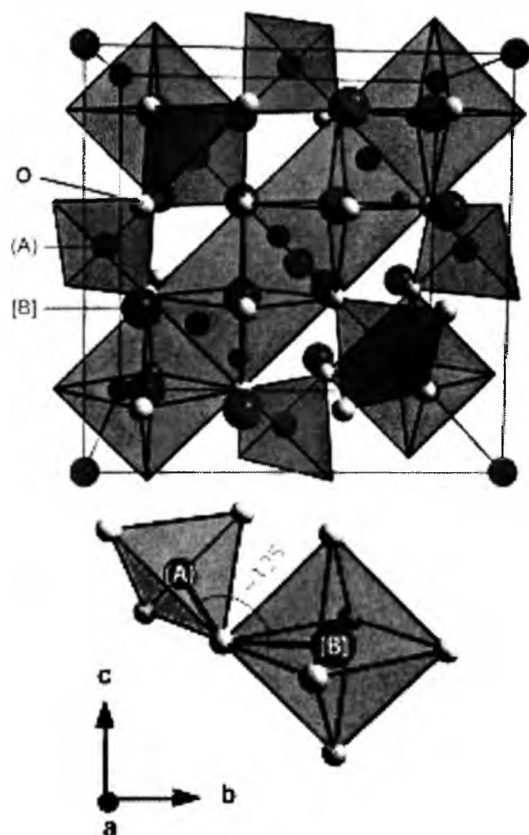


Рис. 1. Кристалічна структура шпінелі: А – катіони, які розташовані в тетраедричних позиціях; В – катіони, які розташовані в октаедричних позиціях; О – йони Оксигену.

Незважаючи на чисельні дослідження властивостей $ZnFe_2O_4$, на сьогодні не описано механізм його утворення з позицій взаємодії дефектних фаз, зокрема під час його отримання шляхом хімічного співосадження із гідроксидів. Адже застосування антиструктурної моделі до вивчення дефектного стану, нестехіометрії, механізмів реакцій за участю дефектних фаз дозволяє детально і переконливо пояснити їх реакційну здатність, каталітичні властивості, дослідити фізичні властивості кристалів, особливо магнітні, електричні та оптичні. Тому метою даного дослідження було детально описати квазіхімічні реакції, які відбуваються на поверхнях співосаджених гідроксидів цинку та феруму(III), коли формується шпінельна структура цинкового фериту.

I. Теоретична частина

Антиструктурна модель [9] передбачає резонанс кристалохімічної структури із антиструктурою шпінелі $V_A^x[V_2^m]_B(V_4^{**})_O$, де хрестик (x) означає відносний нульовий ефективний заряд, крапка (•) і штрих (') – позитивний і негативний надлишкові заряди відповідно; квазіхімічна вакансія позначається літерою V. Кристалоквазіхімічний склад дає нову важливу інформацію: дані про

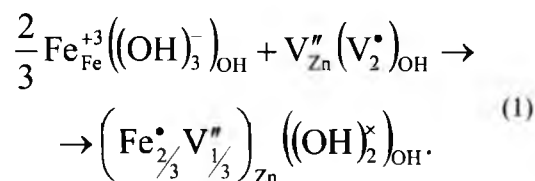
донорні та акцепторні активні центри, що значною мірою визначає фізичні (магнітні, електричні, оптичні) та хімічні властивості матеріалів.

У даній статті розглянуто взаємодію співосаджених гідроксидів цинку та феруму(III), яка відбувається на поверхні дотику фаз $Zn(OH)_2$ і $Fe(OH)_3$, у результаті чого утворюється шпінельна фаза. Якщо розглядати процеси на поверхні $Zn(OH)_2$ (матриця), тоді $Fe(OH)_3$ буде виступати домішкою і в результаті утворюватиметься дефектна фаза цинк гідроксиду. Коли ж розглядати процеси на поверхні $Fe(OH)_3$ (матриця), тоді $Zn(OH)_2$ буде виступати домішкою, внаслідок чого утворюється дефектна фаза ферум(III) гідроксиду. Взаємодія дефектних фаз призводить до утворення шпінельного цинкового фериту. Дефекти розглянуто з урахуванням кристалічної структури та її координаційних поліедрів.

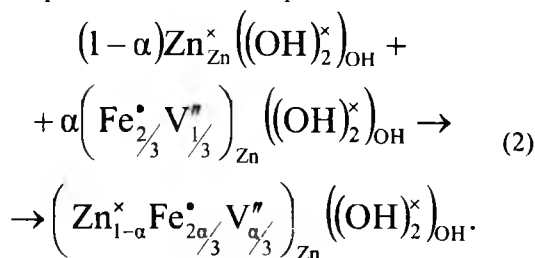
II. Механізм процесів на поверхні кристалічної ґратки $Zn(OH)_2$

2.1. Механізм А (стехіометрія за аніоном).

Антиструктурна модель полягає у тому, щоби провести накладання антиструктури матриці зі структурою домішки. Ця операція носить назву *суперпозиція* або *резонанс*. Антиструктура матриці $Zn(OH)_2$ запишеться так: $V_{Zn}^n(V_2^*)_{OH}$ (індекси внизу означають позиції, в яких розташовані йони), де V_{Zn}^n – катіонна вакансія, V_{OH}^* – аніонна вакансія. Тобто:



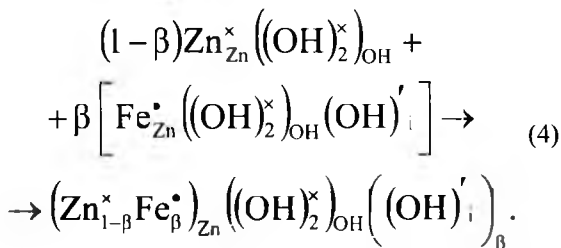
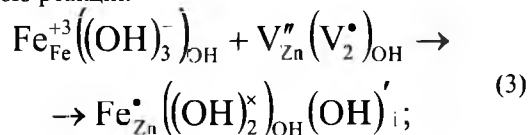
Утворений кристалоквазіхімічний кластер з катіонними вакансіями взаємодіє із матрицею – цинк гідроксидом за схемою реакцій:



Оскільки відбувається заміщення двовалентного йону Zn^{2+} на тривалентний Fe^{3+} , то під час введення $Fe(OH)_3$ йони Fe^{3+} займають вузли, які належать йонам Zn^{2+} , тим самим утворюючи дефекти Fe_{α}^{\bullet} . Їх позитивний заряд компенсується негативним зарядом катіонних вакансій у позиції Цинку. В результаті отримуємо дефектний цинк гідроксид з катіонними вакансіями та електронними дефектами.

2.2. Механізм Б (стехіометрія за катіоном).

Суміщення антиструктури цинкового гідроксиду зі стехіометричним по металу ферум(III) гідроксидом призводить до утворення домішкового кластеру, який далі реагує із матрицею Zn(OH)₂ за схемою реакцій:

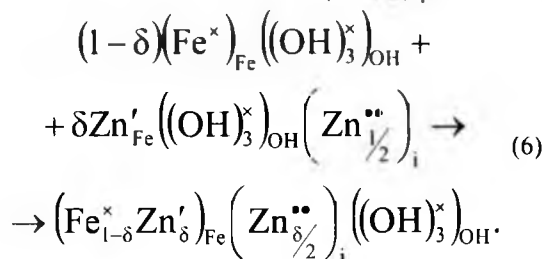
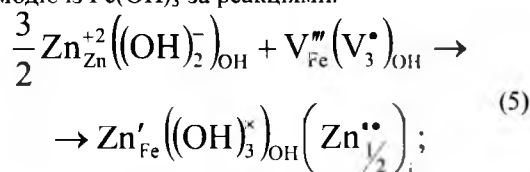


Внаслідок цього утворюється цинк гідроксид із дефектами «вкорінені аніони» (OH)[']_i та електронними дефектами у підґратці цинку.

III. Механізм процесів на поверхні кристалічної ґратки Fe(OH)₃

3.1. Механізм А (стехіометрія за аніоном).

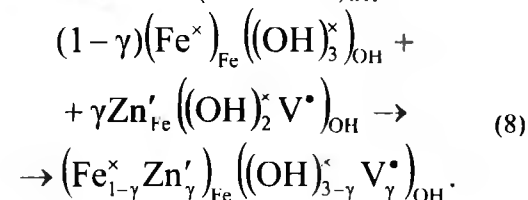
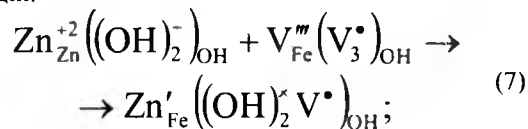
Суміщення стехіометричного за аніоном цинк гідроксиду з антиструктурою матриці призводить до утворення відповідного кластеру, який надалі взаємодіє із Fe(OH)₃ за реакціями:



У результаті утворюється ферум(III) гідроксид із дефектами «вкорінені атоми Zn» та електронними дефектами в підґратці Феруму.

3.2. Механізм Б (стехіометрія за катіоном).

Матрицею виступатиме ферум(III) гідроксид, а його антиструктура – V^{'''}_{Fe}(V[•]₃)_{OH}. При резонансі утвориться кластер із аніонними вакансіями, який сполучається із матрицею Fe(OH)₃ за схемою реакцій:



На основі антиструктурної моделі спрогнозовано природу точкових дефектів під час утворення дефектних гідроксидів на межі поділу фаз Zn(OH)₂ | Fe(OH)₃ (табл. 1).

Видно, що під час реакції на поверхні цинк гідроксиду можливе утворення дефектної фази з катіонними вакансіями та вкоріненим аніоном, а процеси на поверхні ферум(III) гідроксиду супроводжуються утворенням дефектної фази з аніонними вакансіями та вкоріненим цинком (табл. 2).

Таблиця 1

Типи дефектів у стехіометричному фериті цинку

Матриця	Домішка	Стехіометрія за катіоном	Стехіометрія за аніоном
Zn(OH) ₂	Fe(OH) ₃	Fe _{Zn} [•] та OH' _i	Fe _{Zn} [•] та V _{Zn} ^{''}
Fe(OH) ₃	Zn(OH) ₂	Zn' _{Fe} та V _{OH} [•]	Zn' _{Fe} та (Zn _{1/2} ^{••}) _i

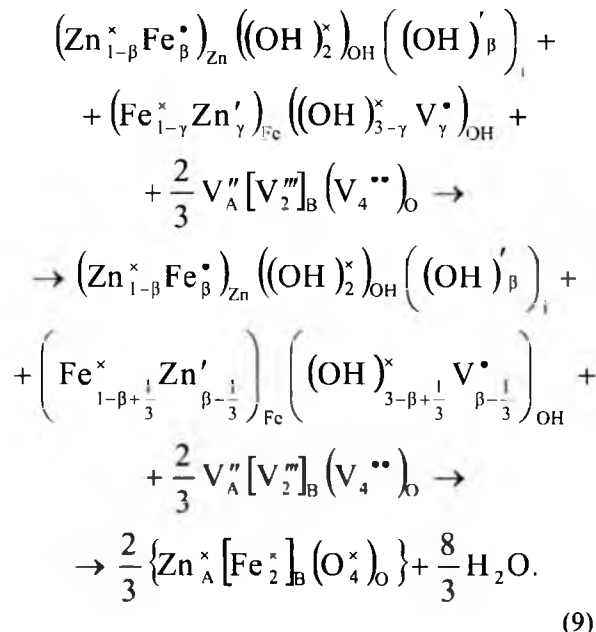
Таблиця 2

Типи дефектних гідроксидних фаз на поверхнях Zn(OH)₂ та Fe(OH)₃

Матриця	Домішка	Кристалоквазіхімічний кластер (дефектна гідроксидна фаза)	Позначення кластеру
Zn(OH) ₂	Fe(OH) ₃	(Zn _{1-β} [×] Fe _β [•]) _{Zn} ((OH) ₂ [×]) _{OH} ((OH) ['] _β) _i	(I)
		(Zn _{1-α} [×] Fe _{2α/3} [•] V _{α/3} ^{''}) _{Zn} ((OH) ₂ [×]) _{OH}	(II)
Fe(OH) ₃	Zn(OH) ₂	(Fe _{1-γ} [×] Zn' _γ) _{Fe} ((OH) _{3-γ} [×] V _γ [•]) _{OH}	(III)
		(Fe _{1-δ} [×] Zn' _δ) _{Fe} (Zn _{δ/2} ^{••}) _i ((OH) ₃ [×]) _{OH}	(IV)

IV. Механізм формування шпінельної структури цинкового фериту із дефектних гідроксидних фаз

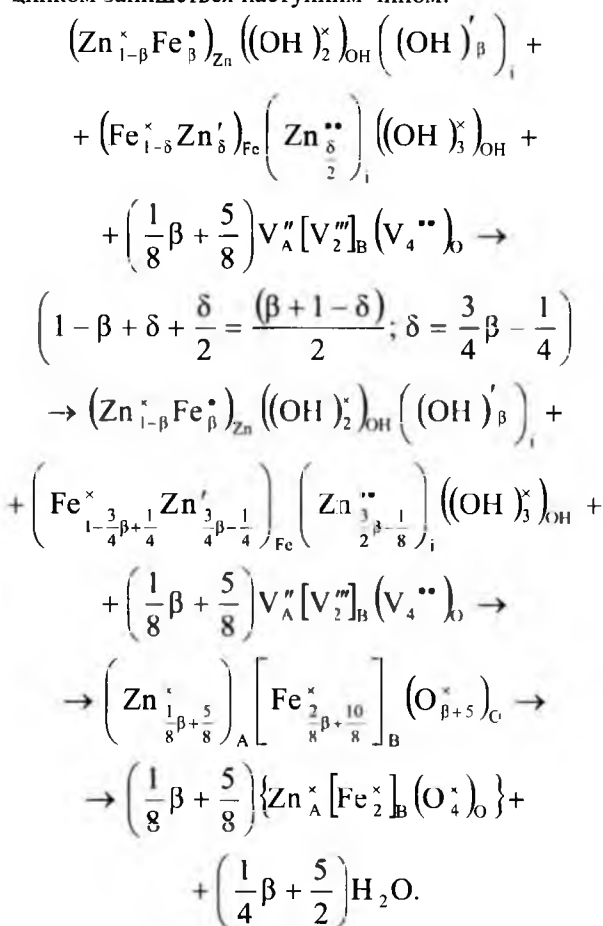
Внаслідок взаємодії дефектних гідроксидних фаз (кластерів I, II, III та IV) (табл. 2) проходять реакції утворення шпінельного фериту цинку. Зокрема, кластер (I) із дефектами вкорінення взаємодіє з кластером (III) із аніонними вакансіями:



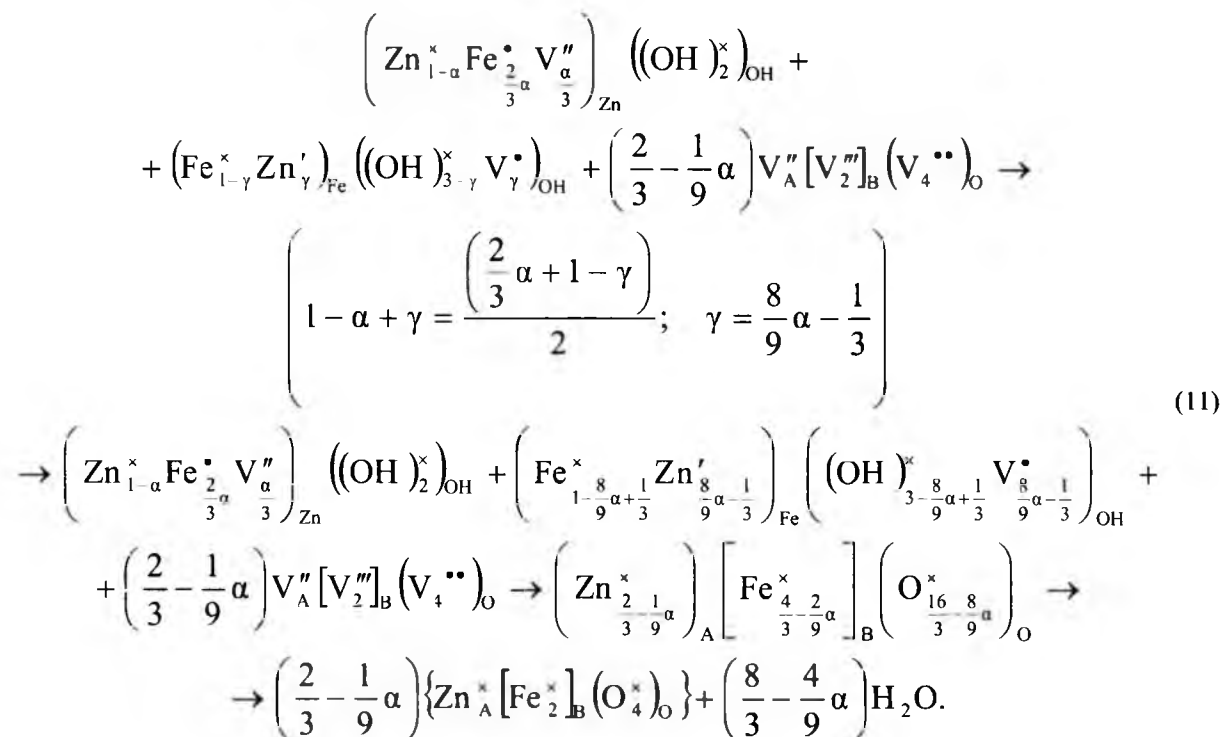
У (9) γ заміняємо на β за умови, що на один атом Цинку припадає два атоми Феруму:

$$1 - \beta + \gamma = \frac{(\beta + 1 - \gamma)}{2}; \quad \gamma = \beta - \frac{1}{3}.$$

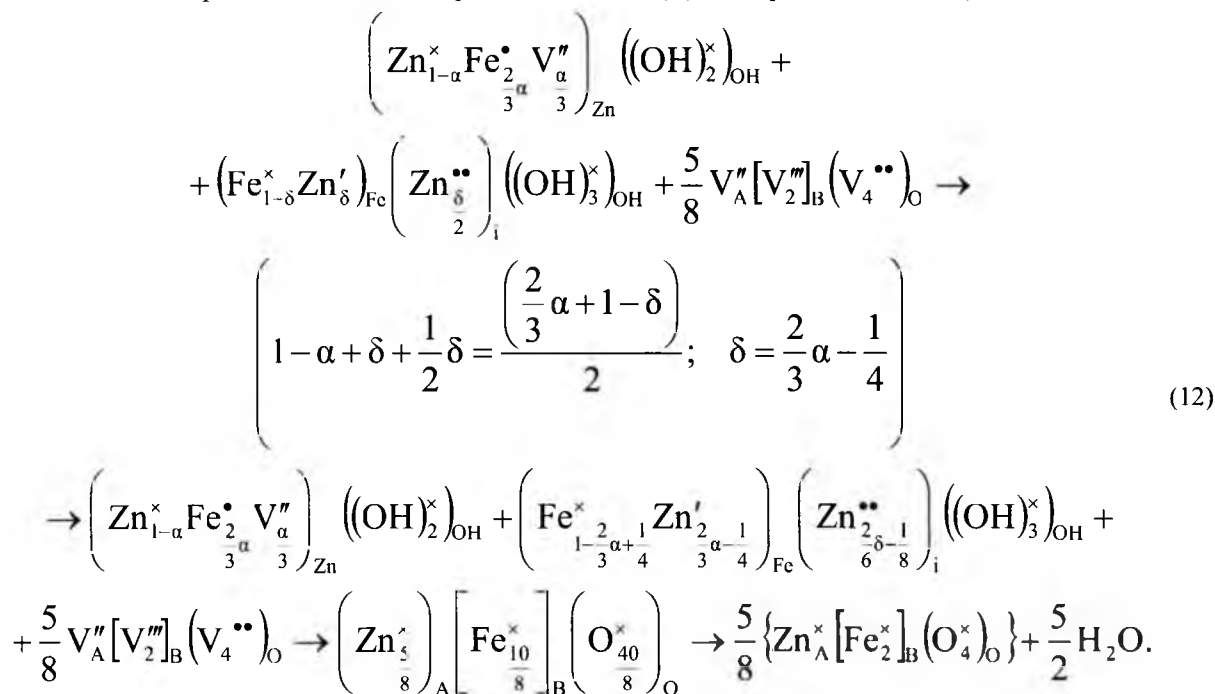
Взаємодія дефектних фаз оксидів (I) з вкоріненими гідроксильними групами і (IV) із вкоріненим цинком запишеться наступним чином:



Взаємодія оксидів з вкоріненим аніоном (II) і аніонними вакансіями (III) виглядатиме так:



Взаємодія дефектних оксидів із вкоріненим аніоном (II) та вкоріненим цинком (IV) матиме вигляд:



В усіх випадках внаслідок взаємодії дефектних фаз оксидів утворюється шпінельний ферит цинку складу $\text{Zn}_A^{\times} [\text{Fe}_2^{\times}]_B (\text{O}_4^{\times})_O$.

Висновки

На основі квазіструктурної моделі встановлено природу дефектів у фазах цинк гідроксиду та ферум(III) гідроксиду, а також описано антиструк-

турний механізм утворення фериту цинку через взаємодію наведених гідроксидних дефектних фаз. Описано поверхневі явища, які відбуваються на межі розподілу фаз $\text{Zn}(\text{OH})_2 | \text{Fe}(\text{OH})_3$. Застосування антиструктурної моделі детально пояснює механізм одержання шпінельного фериту цинку, його твердих розчинів, що можна використати під час прогнозування його властивостей чи планування етапів синтезу стехіометричних і нестехіометричних сполук.

Література

1. Q. Li, L. Zhuang, S. Chen, J. Xu, H. Li, *Energy & Fuels*, 26 (12), 7092 (2012).
2. J.A. Gomes, G.M. Azevedo, J. Depuyrot, J. Mestnik-Filho, F.L.O. Paula, F.A. Tourinho, R. Perzynski, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (45), 24281 (2012).
3. F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D.C. Park, N. Saito, H. Haneda, O. Cadot, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet, J. Portier, J. Etourneau, *Langmuir*, 18 (21), 8209 (2002).
4. J.F. Hochepeid, P. Bonville, M.P. Pileni, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (5), 905 (2000).
5. M. Kobayashi, H. Shirai, M. Nunokawa, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (12), 2903 (2002).
6. M. Kobayashi, H. Shirai, M. Nunokawa, *Energy & Fuels*, 16 (3), 601 (2002).
7. M. Sivakumar, T. Takami, H. Ikuta, A. Towata, K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, D. Bhattacharya, Y. Iida, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (31), 15234 (2006).
8. R. Zhang, J. Huang, J. Zhao, Z. Sun, Y. Wang, *Energy & Fuels*, 21 (5), 2682 (2007).
9. С.С. Лисняк, *Неорганические материалы*, 28 (9), 1913 (1992).

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Палійчук Наталія Дмитрівна – магістр, аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.