

Т.Р. Татарчук

Вплив домішок оксидів лужних металів на природу активних центрів гематиту

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У статті розглянуто зміну реакційної здатності $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ внаслідок введення у його структуру домішок оксидів лужних металів (Li_2O , Na_2O та K_2O). Природа активних центрів на поверхні дефектного гематиту встановлена на основі кристалоквазіхімічної моделі. Показано, що збільшення розчинності $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, легованого домішками Na_2O та K_2O , пояснюється локалізацією вільних електронів у кристалічній ґратці гематиту.

Ключові слова: гематит, кристалоквазіхімічна модель, активний центр, адсорбція, антиструктура.

T.R. Tatarchuk

Influence of Impurity Oxides of Alkali Metals on the Nature of Active Centers of Hematite

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The article examines the change of reactivity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a result of the introduction of impurities in the structure of alkali metal oxides (Li_2O , Na_2O and K_2O). Nature of active centers on the surface of defective hematite established on the basis of the crystalquasichemical model. Shown that increasing the solubility of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, doped Na_2O and K_2O , explained by the localization of free electrons in the crystal lattice of hematite.

Key words: hematite, crystalquasichemical model, active center, adsorption, antistructure.

Стаття поступила до редакції 28.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Незважаючи на низку публікацій [1-3], присвячених вивченню взаємодії простих і складних оксидних систем з різними середовищами, на сьогодні певна кількість важливих питань цієї взаємодії залишаються

нез'ясованими. Відомо, що швидкість розчинення оксидів металів визначається кількістю та зарядністю активних центрів на їх поверхні, проте питання природи таких центрів залишаються майже нез'ясованими.

Ферум (III) оксид у вигляді α -модифікації (гематит¹) знайшов широке застосування як

¹ **гематит** (гр. haima, род.відм. haimatos – кров), - у.ч. Безводна сполука феруму – основний мінерал залізних руд; червоний залізняк, залізний блиск, залізна слюдка, кривавик. Широко розповсюджений мінерал заліза. Fe_2O_3 , який містить до 70 % заліза, кристалізується в тригональній системі, кристали залізно-сірого кольору з напівметалевим блиском. У залежності від структури мінеральних агрегатів й форми кристалічних розрізняють: залізний блиск – кристали та крупнокристалічні зростки; залізна слюдка – лускаті агрегати; залізна роза – зростки пластинчатих кристалів у вигляді вінчика повної ружі або шишпини; червоний залізняк – щільні мілкокристалічні агрегати червоного кольору; червона скляна голова – щільні скупчення у вигляді бруньок; щільні або крихкі утворення.

Твердість гематиту 5,5 – 6 за мінералогічною шкалою, густина 5260 kg/m^3 , температура топлення 1867 K , колір високодисперсного порошку – вишнево-червоний. Гематит утворюється у родовищах різних генетичних типів і у різноманітних гірських породах разом з магнетитом, гетитом, кварцем та ін. мінералами при певному високому оксидному потенціалі середовища. Вміст феруму у суцільних гематитових рудах коливається від 50 до 65 %, тому їх застосовують для топлення та виготовлення чавунів і криць.

Найпотужніші родовища високоякісних гематитових руд пов'язані з найдавнішими докембрійськими залізними кварцитами (джеспилитами): Україна (Кривий Ріг); Росія (Курська магнітна аномалія, Урал, Сибір); США (Бірмінгем, озеро Верхне та ін.); Канада (р-н Лабрадор – Нью Квебек), Бразилія (штат Мінас-Жерайс); Індія (штати Біхар, Орісса, Мадхья-Прадеш); окремі країни Африки тощо.

[Словник української мови. т.ІІ. – Київ: Наукова думка, 1971. – С.48; БСЭ. – т.6. – Москва: Сов. энциклопедия, 1971. – С.205 – 206.]

активний каталізатор [4], компонент при виготовленні фотоелектродів та нелінійних оптичних матеріалів [5]. Проте введення оксидів металів ІА групи Періодичної системи хемічних первнів в оксидні напівпровідникові каталізатори суттєво змінює їх фізичні та хемічні властивості, створюючи домішкові дефекти. Тому, мета дослідження – провести аналізу і виявити особливості змін реакційної здатності ферум (ІІІ) оксиду внаслідок впливу домішок оксидів лужних металів (Li_2O , Na_2O , K_2O).

I. Експериментальна частина

Джерелом оксидів M_2O (де $\text{M}=\text{Li}$, Na , K) були використані відповідні карбонати кваліфікації «х.ч.», які в присутності Fe_2O_3 розкладаються за температур, нижчих від їх температури розкладу [6]:



У дослідах використовувався сухий порошок ферум (ІІІ) оксиду (ч.д.а.) α -модифікації (структурний тип $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Синтез гематиту з домішками Li_2O , Na_2O та K_2O проводили за температури 1073 К на протязі двох годин у сухому очищеному повітрі при тиску $1,0325 \cdot 10^5$ Па з наступним повільним охолодженням. Вміст домішок становив 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 та 0,1 моль на 1 моль Fe_2O_3 . Для гомогенізації суміші використовували метод поступових розведень порошкових речовин.

X-проміневі дифрактограми отримували на установці ДРОН-3. Фокусування променів здійснювалося за схемою Брега-Брентано. Використовувалася X-промінева трубка БСВ-27 із Сг анодом. Напруга на трубці становила 30 кВ, анодний струм – 20 мА. Пучок X-променів колімувався² системою щілин Соллера та вертикальною щілиною. В якості детектора використано скінтіляційний лічильник. Реалізувалася θ - 2θ методика сканування зразка з вертикальною щілиною на лічильнику. Запис дифрактограми здійснювався автоматично на ЕОМ в кроковому режимі, точність сканування становила $\pm 0,0005^\circ$. Для ідентифікації фаз використовували картотеку ICSD.

Для визначення кінетики розчинення дефектних зразків гематиту використано розчин хлоридної кислоти густиною 1190 кг/м^3 , який приготовлений з реактиву кваліфікації «х.ч.». Досліди проводили за температури 293 К. Наважку гематиту масою 0,15 г, зважену на електронних вагах з точністю $\pm 10^{-4}$ г, вводили в термостатований реакційний посуд, який містив

водний розчин хлоридної кислоти. Воднодисперсну суміш перемішували на протязі 15 хв. Розчин фільтрували, після чого аліквотну частину отриманих фільтратів (0,5 мл) поміщали в колбу об'ємом 50 мл і доводили до мітки дистильованою водою. Концентрацію йонів Fe^{3+} в пробах фільтрату визначали фотоколориметричним методом згідно [7].

II. Результати та обговорення

1. Суть впливу домішок M_2O (де $\text{M}=\text{Li}$, Na , K) полягає в розчиненні катіонів домішок у кристалічній ґратці $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, внаслідок чого змінюється її електронний стан. Це, в свою чергу, впливатиме на протікання адсорбційно-десорбційних процесів та гетерогенних хемічних реакцій в системі «тверде-рідке».

2. Ідентифікація дифрактограм отриманих зразків дефектного гематиту (рис. 1) показує, що не у всьому діапазоні концентрацій домішок M_2O утворюється твердий розчин на основі гематиту. Так, зокрема домішка Li_2O при вмісті 0,04 моль на 1 моль Fe_2O_3 утворює з гематитом шпінельну фазу LiFe_5O_8 ($a=0,8327 \text{ нм}$), про що свідчить присутність ліній нової (феритної) фази. Інтенсивність дифракційних максимумів, характерних для феритної фази, при збільшенні вмісту Li_2O зростає, а інтенсивність дифракційних максимумів, характерних для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, зменшується. Тобто у випадку Li_2O як домішки утворення твердого розчину спостерігається до утворення $\text{Fe}_{1,96}\text{Li}_{0,04}\text{O}_3$. Під час введення Na_2O і K_2O в структуру гематиту твердий розчин утворюється у всьому діапазоні концентрацій (на дифрактограмах відсутні лінії нових фаз).

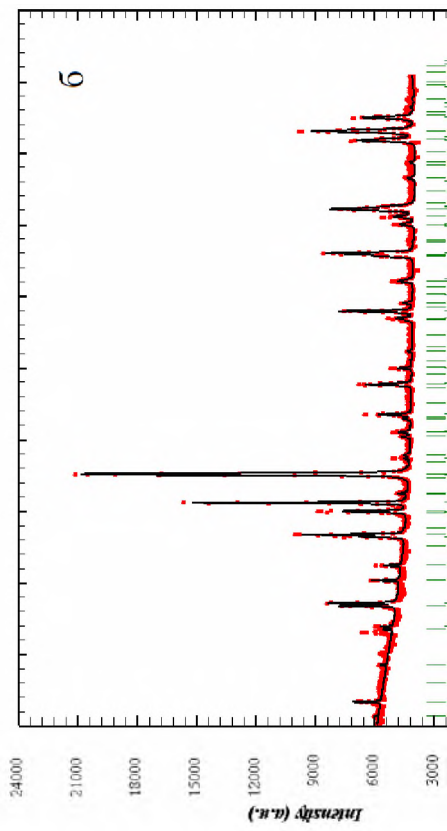
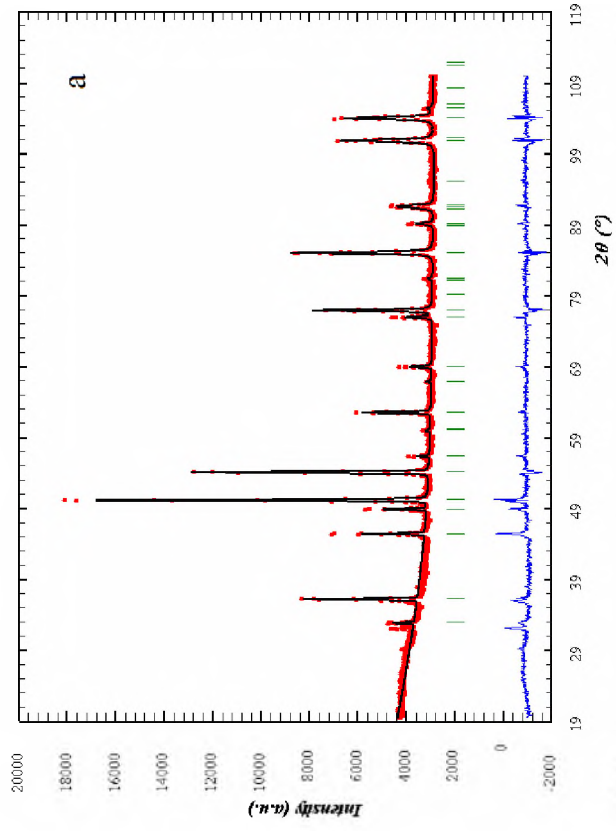
3. Для з'ясування природи активних центрів на поверхні гематиту проводилось розчинення синтезованих зразків у водному розчині хлоридної кислоти. На основі експериментально отриманих даних про кількість йонів Fe^{3+} , які перейшли в розчин, розраховувався ступінь розчинності матричної сполуки (рис. 2).

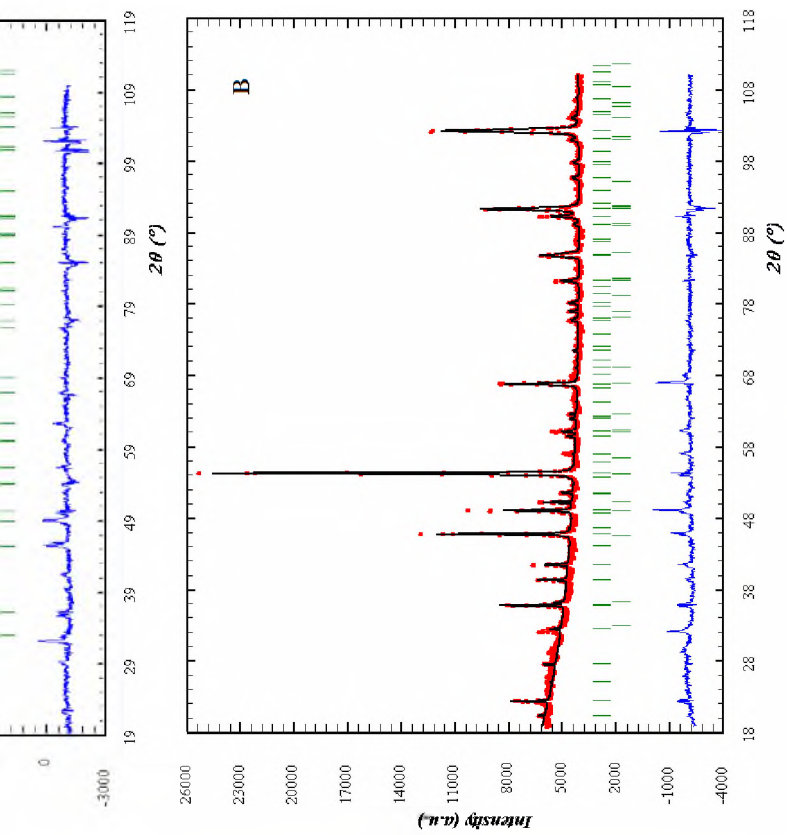
Як видно з рис. 2, домішка Li_2O зменшує реакційну здатність гематиту, в той час як Na_2O і K_2O її підвищують. Проте, перш ніж обговорювати отримані результати, слід розглянути найбільш ймовірні механізми входження катіонів лужних металів у структуру гематиту.

4. В роботі використано кристалоквазіхемічну модель [8], яка дозволяє оцінити природу та концентрацію власних та домішкових дефектів і спрогнозувати їх вплив на фізико-хемічні властивості сполук.

² коліма́тор (від лат. collineo – націлююся). Оптична система для одержання пучка паралельних променів [коліма́ція (від лат. collineo – націлююся) – інструментальна похибка в оптичних приладах, яка виникає внаслідок відхилення від перпендикулярності вісі обертання труби до її оптичної вісі].

[Сучасний словник іншомовних слів. – Київ: Довіра, 2006. – 790 с. – (Словники України). – ISBN 966-507190-4.]





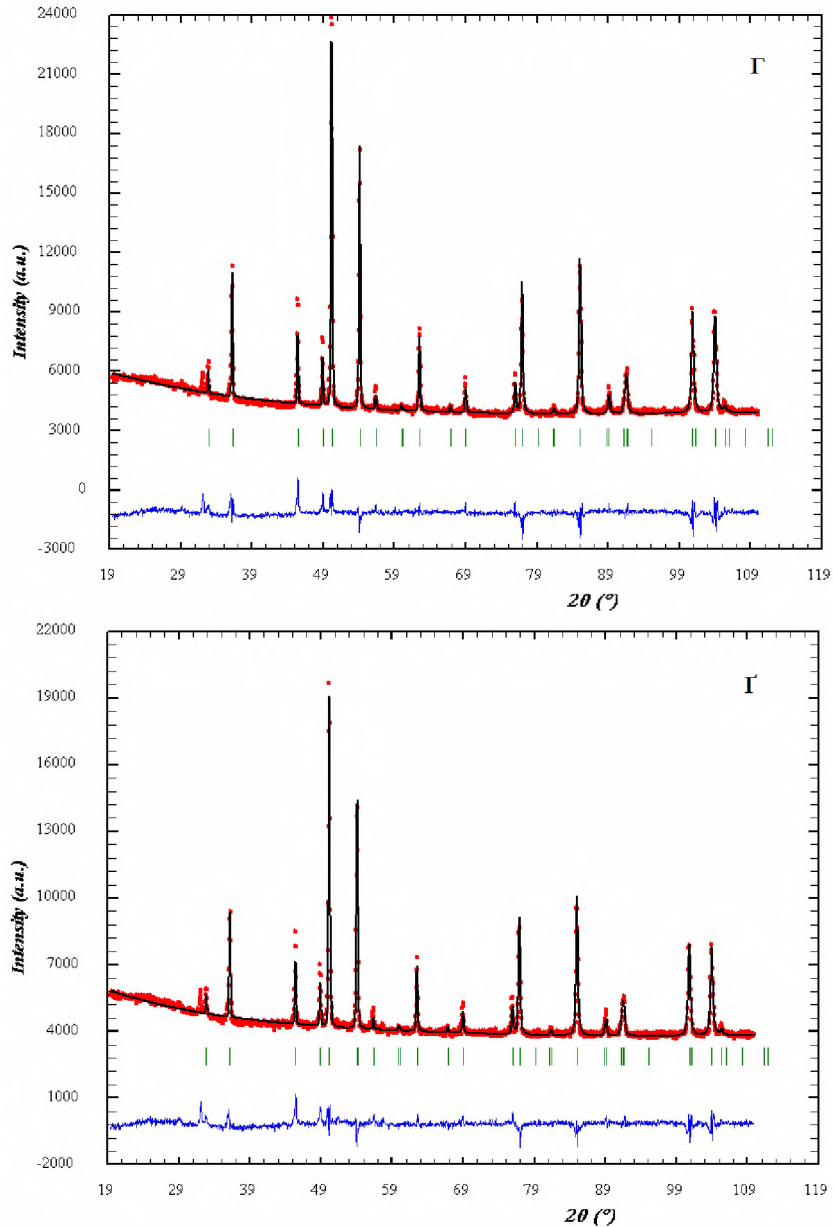


Рис. 1. Дифрактограми зразків бездомішкового гематиту (а) та дефектного гематиту з вмістом 0,04 моль (б) і 0,1 моль (в) Li_2O та 0,01 моль (г) і 0,1 моль (д) Na_2O .

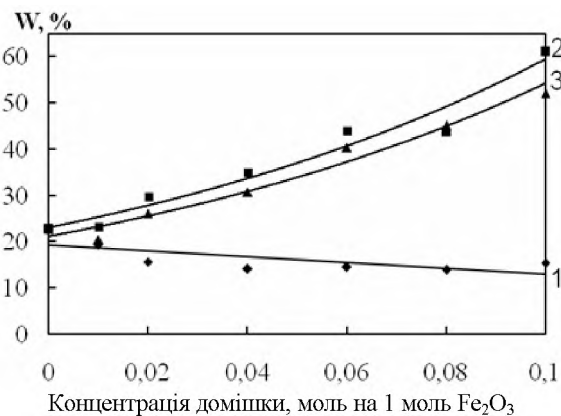
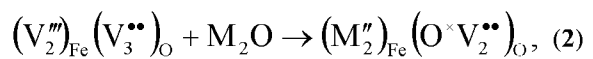
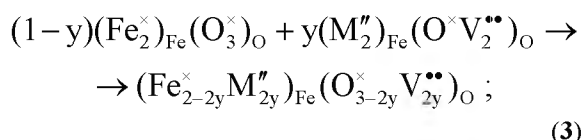


Рис. 2. Залежність ступені розчинення (W) ферум (III) оксиду від вмісту та природи домішок: 1 – Li_2O ; 2 – Na_2O ; 3 – K_2O .

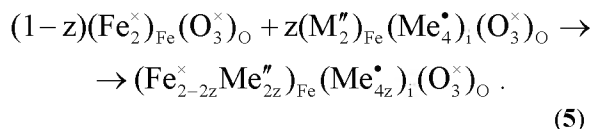
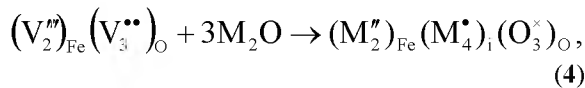
Структура гематиту з позиції кристалоквазіхемії записується таким чином: $(\text{Fe}_2^\times)_{\text{Fe}}(\text{O}_3^\times)_{\text{O}}$. Атоми Феруму та Оксигену мають ефективний нульовий заряд (\times), тобто домішкові активні центри тут відсутні. Антиструктура гематиту матиме вигляд $(V_2^{\text{III}})_{\text{Fe}}(V_3^{\text{II}})_{\text{O}}$, де $V_{\text{Fe}}^{\text{III}}$ – негативно заряджена катіонна вакансія, V_{O}^{II} – позитивно заряджена аніонна вакансія. Вхідження донорної домішки M_2O у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можна описати за двома схемами:

а) механізм А (коли враховується стехіометрія за катіоном):





б) механізм Б (коли враховується стехіометрія за аніоном):



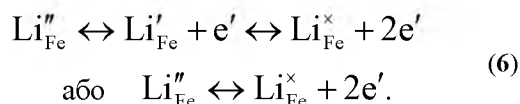
Як видно з (2) – (5), у процесі синтезу в кристалічній ґратці гематиту виникають електронні дефекти, тобто йони лужних металів із невласливим їм негативним зарядом, аніонні вакансії або дефекти вкорінення (позначені символом «i»). Саме вони і впливають на реакційну здатність зразків.

Враховуючи розміри йонів ($r(\text{Li}^+) = 0,068$ нм, $r(\text{Na}^+) = 0,098$ нм, $r(\text{K}^+) = 0,133$ нм), утворення розчинів вкорінення у випадку йонів Na^+ та K^+ є малоімовірним. Очевидно відбувається заміщення катіонів матричної фази катіонами Na^+ та K^+ , тобто для них реалізується механізм А. Натомість входження домішки Li_2O в структуру гематиту описуватиметься механізмом Б. Типи дефектів у синтезованих зразках наведені в табл. 1.

Поведінка дефектних зразків $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у водному розчині кислоти визначатиметься

акцепторною природою йонів гідроксонію H_3O^+ (спрощено – протонів H^+). Адсорбційна здатність поверхні гематиту залежатиме від концентрації локалізованих електронів: чим вона вища, тим інтенсивніше відбуваються адсорбційно-хімічні процеси.

Підвищення вмісту літію в Fe_2O_3 призводить до зменшення розчинності дефектних зразків. Збільшується концентрація йонів літію в підґратці феруму, що, в свою чергу, прискорює дисоціацію зарядженого дефекту:



Зростання кількості нелокалізованих електронів, а отже, і зменшення кількості локалізованих електронів, призводить до зменшення ймовірності адсорбції протонів H^+ під час розчинення дефектних зразків у кислоті. Тобто концентрація активних центрів, якими є локалізовані на кристалічній ґратці електрони, зменшується.

У випадку Na_2O і K_2O аніонна вакансія $\text{V}_{\text{O}}^{\prime\prime}$ захоплює електрони, які розміщені на $\text{Na}_{\text{Fe}}^{\prime\prime}$ і $\text{K}_{\text{Fe}}^{\prime\prime}$, переходячи, тим самим, в нейтральну. Спостерігається локалізація вільних електронів, зростає кількість активних центрів, чим і пояснюється збільшення розчинності Fe_2O_3 , легованого домішками Na_2O і K_2O .

Таблиця 1

Природа дефектів у гематиті, легованого домішками оксидів лужних металів

Домішка	Природа дефектів	Квазіхімічні рівняння за участю електронів	Опис
Li_2O	$\text{Li}_{\text{Fe}}^{\prime\prime}, \text{Li}_1^{\bullet}$	$\text{Li}_{\text{Fe}}^{\prime\prime} \leftrightarrow \text{Li}_{\text{Fe}}^{\times} + 2e'$	збільшується концентрація делокалізованих електронів
Na_2O	$\text{Na}_{\text{Fe}}^{\prime\prime}, \text{V}_{\text{O}}^{\prime\prime}$	$\text{V}_{\text{O}}^{\prime\prime} + 2e' \leftrightarrow \text{V}_{\text{O}}^{\times}$	збільшується концентрація локалізованих електронів
K_2O	$\text{K}_{\text{Fe}}^{\prime\prime}, \text{V}_{\text{O}}^{\prime\prime}$	$\text{V}_{\text{O}}^{\prime\prime} + 2e' \leftrightarrow \text{V}_{\text{O}}^{\times}$	

Висновки

Механізм впливу домішок оксидів лужних металів зводиться до підсилення дефектності кристалічної ґратки гематиту, що обумовлює зміну адсорбційної здатності частинок

дефектного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по відношенню до H^+ : підвищення її у випадку введення Na_2O і K_2O та послаблення при введенні Li_2O . Визначальну роль відіграють локалізовані електрони, які, враховуючи кристалоквазіхімічну модель, виступають активними центрами адсорбційних процесів.

Література

1. Кинетические закономерности растворения оксидов железа (III) различной термической и химической предистории в соляной кислоте /Н.В.Дворецкий, Л.Г.Аниканова, З.Г.Мальшева, Г.Н.Кошель // Журнал прикладной химии. – 2002. – т. 75, №8. – С.1233-1236.

2. **Закономерности взаимодействия** в системе магнетит-водная среда. 2. Щелочные среды / Б.А.Хоришко, А.Л.Травин, В.Ф.Станиславчик и др. //Химия и химическая технология. – 2004. – т.47, №1. – С.38-43.
3. **Скрипгун И.Н., Зарубицкий О.Г.** Растворимость оксидов олова и свинца в щелочно-солевых расплавах // Украинский химический журнал – 2003. – т.69, №5. – С.17-19.
4. **Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф.** Каталитическое окисление аммиака. – Москва: Химия, 1983. – 232 с.
5. **Wang X.-G., Weiss W., Shaikhutdinov Sh.K.** The Hematite (α -Fe₂O₃)(0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry //Physical Review Letters. – 1998. – V.81, №5. – P.1038-1041.
6. **Кебало Г.І., Лісняк С.С., Татарчук Т.Р.** Механізм реакції в системі гематит-карбонат літію // Украинский химический журнал. – 2004. – т.70, №4. – С.94-97.
7. **ГОСТ 10555-75.** Реактивы и особо чистые вещества: Колориметрический метод определения содержания примеси железа. – Москва: Изд-во стандартов, 1988. – 16 с.
8. **Лісняк С.С.** Кристаллоквазіхімічна модель дослідження в хімії твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – т.28, №9. – С.1913-1917.

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.