
ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

УДК 544.022.384+549.731.1

Т.Р. Татарчук

Механізм синтезу літійвмісних феритів, реакційна здатність та прогнозування властивостей

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

Наведено теоретичні та експериментальні дослідження механізмів твердофазного синтезу літій-натрієвих та літій-цинкових феритів, що супроводжуються утворенням дефектних фаз та включають залучення антиструктури.

Прискорюючий вплив Na_2CO_3 на швидкість утворення шпінельного фериту літію пояснено поверхнево-активною дією натрій карбонату при вмісті його в суміші Fe_2O_3 та Li_2CO_3 8 % по Me^+ .

На основі X-проміневих досліджень, даних хемічної фазової аналізи встановлено кристалоквазіхемічний склад літій-цинкових феритів, який дає принципово нову інформацію про фізико-хемічні властивості (електричні, магнітні, реакційну здатність, каталітичну активність та ін.). Йони літію (при вмісті від 7,14 до 4,43 ат.%) стабілізують обернену структуру шпінелей, а йони цинку (при вмісті від 5,43 до 14,29 ат.%) посилюють її нормалізацію. Показано вплив катйонного розподілу в шпінельній ґратці на реакційну здатність та каталітичну активність феритів. Вперше встановлено взаємозв'язок магнітних та хемічних властивостей.

Встановлено, що механізм каталізу, відповідно до кристалоквазіхемічної моделі, включає утворення та анігіляцію антиструктури і електронно-діркових пар. Утворення вакансій експериментально спостерігалось при відновленні феритів в атмосфері карбон (II) оксиду.

Показано, що теоретичне прогнозування фізико-хемічних властивостей необхідне при використанні нових функціональних матеріалів, при цьому воно неможливе без точного кількісного врахування впливу дефектів кристалічної будови та домішок.

Ключові слова: шпінель, літій-натрієві ферити, літій-цинкові ферити, кристалоквазіхемічний склад, антиструктура, вакансія.

T.R. Tatarchuk

Mechanism of Synthesis of Lithiumcontaining Ferrites, Reactionary Ability and Properties Forecasting

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

It was considered theoretical and experimental investigation solid phase syntesis's mechanism of lithium-sodium and lithium-zinc ferrites, which accompanimented by formation defect phases and included enlisting of antistructure.

On the basis of x-ray investigation, dates of chemical phase analysis it is determined crystalquasychemical composition of lithium-zinc ferrites, which gives fundamentally new information about there physical-chemical characteristics (electrical, magnetic, optical, reactionary, catalytic activity etc.). Lithium (from 7,14 to 4,44 at.%) stabilize inverse spinel structure, but zinc (from 5,43 to 14,29 at.%) amplify there normalization.

It is shown the influence of cation distribution in spinel lattice on reactionary ability and catalytic activity of ferrites. For the first time it is determined correlation between magnetic and chemical properties.

The mechanism of catalysis, accordingly crystalquasichemical model, includes formation and annihilation antistructure and electron-hole pairs. It is experimental observe the formation of vacancies towards reduction of ferrites in the carbon (II) oxide atmosphere.

It is shown, that theoretical forecasting of physical and chemical properties are necessary in the use new functional materials; but it is impossible without exact quantitative taking into account the influence of defects of crystal building and admixture.

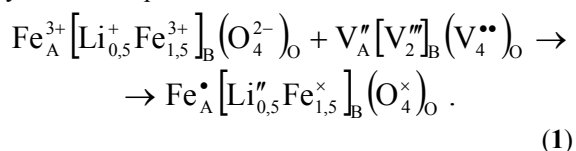
Key words: spinel, lithium-sodium ferrites, lithium-zinc ferrites, crystalquasichemical composition, antistructure, vacancy.

Стаття постуила до редакції 11.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Серед матеріалів, необхідних для розвитку окремих галузей виробництва, важливе місце посідає такий суттєво відмінний клас неорганічних сполук як ферити, що відносяться до структурного типу шпінелі. Особливий інтерес викликають літійвмісні ферити, які належать до важливих магнітних матеріалів і широко використовуються в сучасній електроніці. Проте до останнього часу була достатньо розроблена тільки фізика магнітних матеріалів, включаючи ферити, тоді як хемії практично не існувало, якщо не враховувати окремих робіт емпіричного і напівемпіричного характеру.

Проведено критичний огляд основних теоретичних та експериментальних робіт, присвячених дослідженню шпінельних феритів у системах Li-Fe-O, Li-Na-Fe-O, Li-Zn-Fe-O, Zn-Fe-O, Na-Fe-O. Викладено основні уявлення про кристалохемічні особливості будови, хемічний зв'язок феритів-шпінелей (по методу валентних зв'язків, методу молекулярних орбіталей, теорії кристалічного поля), розглянуто природу магнетизму та електропровідність феритів. Наводиться метод Пуа, який представляє особливий інтерес для хемії твердого тіла, оскільки дозволяє визначити параметр ґратки в залежності від значення міжатомних відстаней. Значна увага приділена висвітленню кристалоквазіхемічної моделі в хемії твердого тіла, яка виступає основою для пояснення всіх процесів та фізико-хемічних властивостей. На відміну від квазіхемії, де дефекти розглядаються без врахування кристалічної структури та її координаційних поліедрів, кристалоквазіхемічний метод базується на вченні про кристалічну будову речовини. Кристалоквазіхемія дає принципово нові можливості при вивченні реакційної здатності та каталізу, при дослідженні фізичних властивостей кристалів, особливо магнітних, електричних та оптичних. Для отримання кристалоквазіхемічного складу фериту шпінельної структури необхідно антиструктуру шпінелі сумістити з кристалохемічними складовими:



У даному записі:

“•” означає надлишковий позитивний заряд;

“'” – надлишковий негативний заряд;

“×” – ефективний нульовий заряд. Вакансії в тетраедричній підґратці позначаються V_A'' , в октаедричній – V_B^m , у підґратці оксигену – $V_O^{\bullet\bullet}$.

Проаналізовано наявні в літературі дані про реакційну здатність шпінельних феритів і показано, що вона мало досліджена, зокрема при вивченні каталітичних властивостей чітко не вказується механізм каталізу, а саме природа активних центрів адсорбції, а хемічні властивості не вивчалися зовсім. У літературі приділено багато уваги методам прогнозування, які на сьогодні є дещо застарілими і потребують більш сучасного підходу до пояснення фізико-хемічних властивостей і створення матеріалів з наперед заданими властивостями.

Відомо, що більшість хемічних властивостей матеріалів, їх реакційна здатність, каталітична активність визначаються дефектами того чи іншого типу, які властиві всім без винятку твердим тілам. Тому дослідження проблем, пов'язаних з аналізом дефектів у кристалах, залишаються актуальними у хемії твердого тіла. У той же час, багато питань про вплив природи і концентрації дефектів на властивості неорганічних речовин залишаються нез'ясованими.

Не дослідженим є механізм і кінетика синтезу літійвмісних феритів особливо на стадії зародження і формування шпінельних фаз, що є досить важливим для встановлення основних закономірностей протікання твердофазних реакцій у широкому інтервалі температур.

Для розуміння природи хемічних взаємодій літійвмісних феритів необхідне знання їх кристалічної структури, оскільки ряд важливих властивостей можна пояснити, встановивши розподіл йонів по тетра- та октаедричних кристалографічних позиціях шпінельної ґратки. Крім того, розподіл катіонів металів використовується при розробці та прогнозуванні властивостей нових багатокомпонентних феритів з необхідними для практичного застосування функціями.

Дискусійним залишається питання з'ясування природи та зарядності так званих дефектних активних центрів адсорбції з рідкого та газоподібного середовищ. При цьому літійвмісні

ферити зі структурою шпінелі можуть бути використані в якості модельних каталітичних систем для дослідження ролі дефектів у каталітичних процесах. Вивчення реакційної здатності, загальних закономірностей та механізму хемічних реакцій за участю дефектів – необхідна теоретична основа для проведення регульованих синтезів.

Актуальним є питання вивчення взаємодії у системі «тверде – рідке» в плані накопичення експериментальних даних по встановленню закономірностей поведінки літійвмісних феритів у кислих та лужних середовищах, що визначатиме умови та галузі їх додаткового використання. При цьому залучення принципово нового у хемії твердого тіла кристалоквазіхемічного методу до аналізу стехіометричних та нестехіометричних кристалів дозволяє розглянути реальну природу дефектів, що, в свою чергу, є основою для дослідження механізму реакцій в системах «тверде-тверде», «тверде-рідина», «тверде-газ» і значно сприяє прогресу в хемічній науці.

Тому дослідження, спрямовані на з'ясування вищезгаданих питань (встановлення взаємозв'язку хемічних властивостей літійвмісних феритів з їх фізичними, з'ясування впливу природи активних центрів поверхні і характеру дефектів кристалічної структури, прогнозування властивостей нових функціональних матеріалів) є на сьогодні актуальними.

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи* – на основі комплексу теоретичних та експериментальних досліджень обґрунтувати механізм синтезу літійвмісних шпінельних феритів, встановити квазіструктурний склад та природу дефектів для вияву їх впливу на каталітичну активність, реакційну здатність та на основі кристалоквазіхемічної моделі спрогнозувати властивості кристалічних речовин шпінельної структури. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- провести синтез твердих розчинів літій-натрієвих $\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$) та літій-цинкових $\text{Zn}_y\text{Li}_{0,5-0,5y}\text{Fe}_{2,5-0,5y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) феритів, встановити межі існування шпінельних фаз;
- дослідити та обґрунтувати вплив домішки натрій карбонату на механізм синтезу літійєвих феритів;
- встановити кристалохемічні параметри та кристалоквазіхемічний склад літій-цинкових та літій-натрієвих феритів;
- дослідити їх каталітичні властивості на модельній реакції окиснення карбон (II) оксиду та хемічні властивості на прикладі реакцій розчинення в кислоті та лузі;
- встановити механізм перетворень під час нагрівання літійвмісних феритів в атмосфері чадного газу (CO);
- на основі кристалоквазіхемічного підходу спрогнозувати фізико-хемічні властивості

твердих кристалічних неорганічних речовин;

- проаналізувати експериментальні та розрахункові дані і розробити рекомендації для практичного застосування результатів проведених досліджень.

I. Експериментальна частина

Об'єкт дослідження – тверді розчини літій-натрієвих та літій-цинкових феритів.

Предмет дослідження – механізм синтезу, кристалоквазіхемічний склад, реакційна здатність літійвмісних шпінельних феритів.

Наведені експериментальні методики твердофазного напівсолевого синтезу літійвмісних феритів, хемічної фазової аналізи, X-проміневого методу аналізи, хроматографічного вимірювання поверхні, вимірювання намагніченості насичення, каталітичного дослідження шпінельних феритів, атомно-абсорбційної спектروفотометрії та фотоколориметричної аналізи.

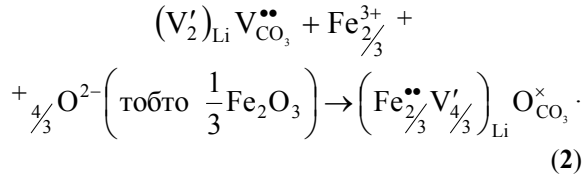
Методи дослідження. У роботі використовувалася комплекс теоретичних та експериментальних методів дослідження, а саме: метод кристалоквазіхемії, метод Пуа, гравіметрія, волюмометрія, титриметрія, X-промінева аналіза, метод визначення каталітичної активності, хроматографічний метод, вимірювання намагніченості насичення, атомно-абсорбційна спектروفотометрія, фотоколориметричний метод, статистичні методи обробки результатів експериментів.

II. Результати та обговорення

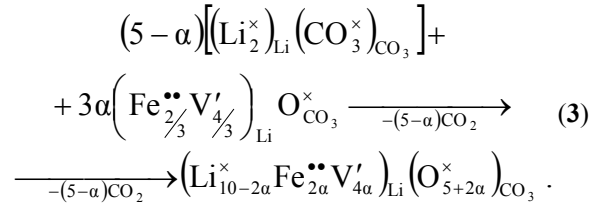
2.1. Кристалохемія та квазіструктурні дослідження літій-натрієвих та літій-цинкових феритів. У цій частині роботи наведені результати експериментальних досліджень феритоутворення у системах Li-Fe-O, Li-Na-Fe-O за різних температур у залежності від кількісних співвідношень карбонату літію і гематиту, а також з позицій кристалоквазіхемії розглянуто механізми реакцій.

У системі $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ для невеликих концентрацій карбонату у вихідній суміші при підвищенні температури від 673 до 773 К швидкість реакції зростає в меншій мірі, ніж при підвищенні температури від 773 до 873 К. Зміна швидкості реакції з переходом від 873 до 973 К також призводить до порівняно невеликого збільшення швидкості процесу. Особливо сильний вплив на швидкість феритизації здійснює невелика концентрація Li_2CO_3 (2 – 5%). При 973 К зміна концентрації літій карбонату призводить до пропорційної зміни швидкості реакції. Встановлено, що Li_2CO_3 без Fe_2O_3 не розкладається навіть за 973 К, в той час як у суміші з Fe_2O_3 карбонат починає взаємодіяти з виділенням CO_2 за 673 К.

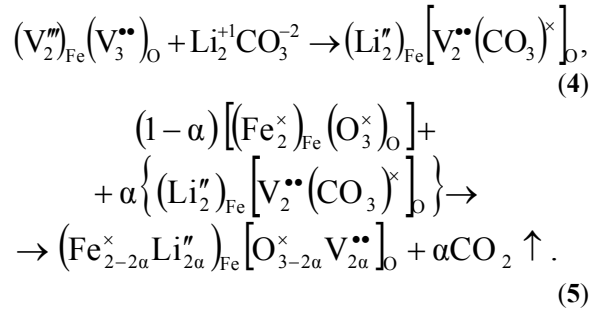
Враховуючи виявлену послідовність утворення продуктів у системі Li-Fe-O (ромбічний ферит Li_5FeO_4 , ортоферит LiFeO_2 , шпінельний ферит $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$), механізм реакцій пояснено з використанням кристалоквазіхімічного методу, в основу якого покладено поверхневі взаємодії одного компонента реакції (матриці) з іншим, перетвореним у його структуру (кластером). Зокрема, схема рівнянь, які пояснюють, як гематит (кластер), перетворений у структуру матриці (карбонату літію) запишеться так:



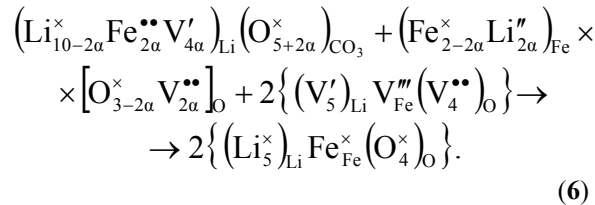
На поверхні карбонату літію відбуватиметься утворення дефектної фази за реакцією:



Дефектну фазу гематиту запишемо так:

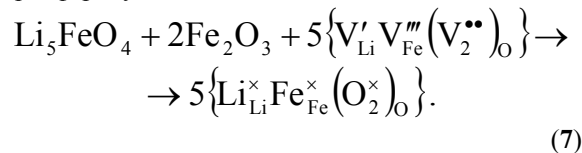


Утворені дві дефектні фази – карбонат літію із катйонними вакансіями та гематит з аніонними вакансіями є нестійкими і мають високу реакційну здатність. Тому взаємодія між ними починається за низьких температур і призводить до утворення ромбічного фериту:

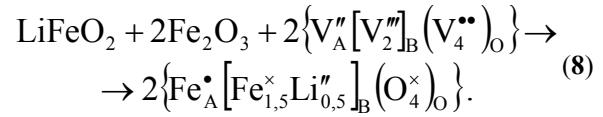


Даний процес супроводжується анігіляцією антиструктур карбонату та гематиту і народженням антиструктури фериту.

Схема дифузійного механізму утворення ортофериту така:



Шпінельний магнітний ферит, який утворюється з ортофериту та гематиту, записується так:



Цей процес супроводжується анігіляцією антиструктур гематиту та ортофериту і виникненням антишпінеліду, резонанс якого з кристалохімічною формулою дозволяє записати кристалоквазіхімічний склад.

На рис. 1 наведені результати дослідів по вивченню впливу карбонату натрію на механізм синтезу літійового фериту за температури 673 K в атмосфері сухого очищеного повітря. Встановлено, що перша добавка 0,01 моля натрію сповільнює швидкість реакції приблизно вдвічі. Подальше додавання Na_2CO_3 призводить до різкого збільшення швидкості процесу. Якщо при $x=0,04$ реакція закінчується за 1 год., то без Na_2CO_3 ($x=0$) ступінь феритизації становить тільки 25% за цей 1 час. Подальше додавання Na_2CO_3 зменшує швидкість взаємодії, що пояснюється суттєвим зниженням концентрації Li_2CO_3 в суміші. Проведені теоретичні розрахунки кількості молей, що вносяться окремо карбонатами натрію та літію, довели, що в основному ступінь феритизації визначається розкладом Li_2CO_3 . Проте присутність в реакційній суміші Na_2CO_3 , який практично не розкладається, різко збільшує швидкість розкладу Li_2CO_3 . Така прискорююча дія натрій карбонату (при вмісті йонів натрію в кількості 8 % від загального вмісту Me^+) пояснюється його впливом як поверхнево-активної речовини на збільшення активності гематиту. Встановлено, що незначні домішки карбонату натрію збільшують швидкість утворення ортоферитної фази, а це необхідно для запобігання високотемпературного гідролізу, що, в свою чергу, стабілізує хімічний склад та технологічні умови виробництва.

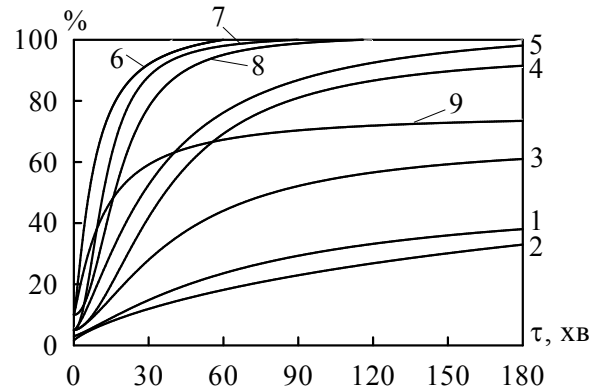


Рис. 1. Вплив натрій карбонату на феритизацію в суміші $\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ за 673 K (1 – $x=0$; 2 – $x=0,01$; 3 – $x=0,02$; 4 – $x=0,032$; 5 – $x=0,036$; 6 – $x=0,04$; 7 – $x=0,05$; 8 – $x=0,06$; 9 – $x=0,22$).

Під час дослідження системи Li-Zn-Fe-O отримані тверді розчини загальної формули $Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O_4$, де $0 \leq y \leq 1$ (з кроком 0,1), хемічна та X-промінева аналіза яких підтвердила їх однофазність (структура шпінелі). Встановлено зміну параметра елементарної чарунки шпінелей в залежності від хемічного складу (рис. 2). Лінії АВ і СД – теоретично розраховані значення a за умови або тільки оберненої, або тільки нормальної структури (без зміни ступеня обернення) при зміні тільки хемічного складу. Лінія АД (крискована) – розраховані значення параметра чарунки при ідеальному розподілі катіонів у кристалічній ґратці, тобто, зміна хемічного складу тягне за собою пропорційну зміну ступеня обернення. Проте експериментально отримані дані не співпадають з теоретично розрахованими. Видно, що суцільна крива АД перетинається з прямою АД в точці К (тут катіони у шпінельній структурі локалізовані у підґратках згідно ідеального розподілу), а до і після неї спостерігаються відхилення в бік оберненості та нормалізації структури шпінельних літій-цинкових феритів.

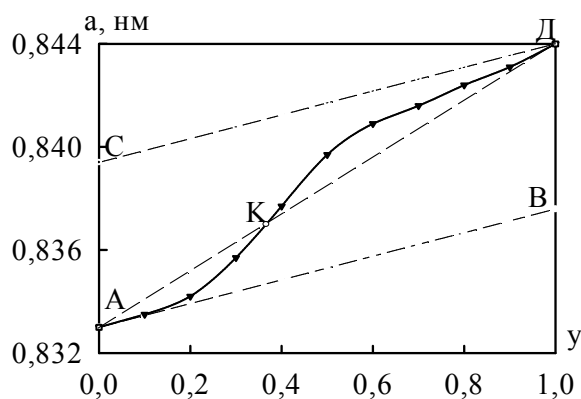


Рис. 2. Зміна періоду ґратки шпінелей в системі $Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O_4$ в залежності від параметра y .

При $y \leq 0,37$ спостерігається значна кількість йонів літію, тому вони, володіючи більшою спорідненістю до октаедричних позицій, будуть знаходитись в В-положеннях, а після $y = 0,37$ починає зростати кількість йонів Zn^{2+} , тому вони, займаючи А-позиції, сприятимуть переходу деякої частини йонів літію в тетраедри. Але, оскільки ступінь окиснення літію +1, разом з ним в тетраедри буде переходити така ж кількість йонів Fe^{3+} (в такому випадку виконуватиметься рівність $2Me^{2+} = Me^{+} + Me^{3+}$).

На рис. 3 зображені залежності тетраедричної (α) та октаедричної (β) відстаней від хемічного складу. Зростання тетраедричної відстані пояснюється заміщенням Fe_A йонами Zn^{2+} , відповідно ступінь обернення зменшується, а аніонний параметр збільшується (рис. 4). Одночасно перехід Fe^{3+} в октаедричні позиції призводить до зменшення октаедричної відстані β ,

хоча в точці $y = 0,1$ з'являються йони Zn^{2+} в октаедрах і це призводить до початкового зростання β . Тобто, параметр елементарної чарунки, головним чином, залежить від тетраедричної відстані.

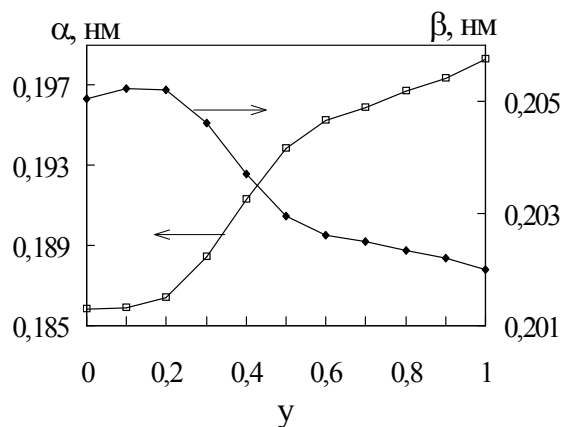


Рис. 3. Тетраедричні (α) та октаедричні (β) йонно-атомні відстані шпінелей в системі $Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O_4$.

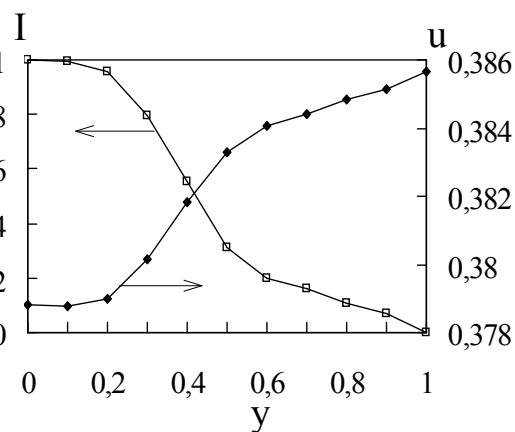


Рис. 4. Ступінь обернення (I) та аніонний параметр (u) шпінелей в системі $Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O_4$.

Кристалоквазіхемічний склад твердих розчинів літій-цинкових феритів (табл. 1) дає нову важливу інформацію: дані про донори та акцептори, їх кристалографічні позиції, що значною мірою визначає фізичні та хемічні властивості матеріалів. Видно, що із збільшенням y концентрація донорів та акцепторів зменшується. За допомогою кристалоквазіхемічних рівнянь пояснено механізм поверхневих взаємодій, реакцій утворення та природу дефектів літій-цинкових феритів.

Із зміною хемічного складу феритів при збільшенні вмісту йонів цинку відбувається зміна й кутів хемічного зв'язку (рис. 5): кут тетраедричний катіон-оксиген-октаедричний катіон зменшується ($\angle AOB = 123,77^\circ \dots 121,33^\circ$), а кут октаедр-аніон-октаедр – збільшується ($\angle BOB = 91,79^\circ \dots 95,09^\circ$). Куги в значній мірі визначають магнітні властивості шпінелей,

Кристалоквазіхімічний склад твердих розчинів $y\text{ZnFe}_2\text{O}_4 \cdot (1-y)\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$

Значення y	Кристалоквазіхімічний склад
0	$\text{Fe}_A^\bullet [\text{Li}_{0,5}'' \text{Fe}_{1,5}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,1	$(\text{Zn}_{0,01}^\times \text{Fe}_{0,99}^\bullet)_A [\text{Zn}'_{0,09} \text{Li}''_{0,45} \text{Fe}_{1,46}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,2	$(\text{Zn}_{0,04}^\times \text{Fe}_{0,96}^\bullet)_A [\text{Zn}'_{0,16} \text{Li}''_{0,40} \text{Fe}_{1,44}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,3	$(\text{Zn}_{0,21}^\times \text{Fe}_{0,79}^\bullet)_A [\text{Zn}'_{0,09} \text{Li}''_{0,35} \text{Fe}_{1,56}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,4	$(\text{Zn}_{0,40}^\times \text{Li}'_{0,03} \text{Fe}_{0,57}^\bullet)_A [\text{Li}''_{0,27} \text{Fe}_{1,73}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,5	$(\text{Zn}_{0,50}^\times \text{Li}'_{0,09} \text{Fe}_{0,41}^\bullet)_A [\text{Li}''_{0,16} \text{Fe}_{1,84}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,6	$(\text{Zn}_{0,60}^\times \text{Li}'_{0,10} \text{Fe}_{0,30}^\bullet)_A [\text{Li}''_{0,10} \text{Fe}_{1,90}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,7	$(\text{Zn}_{0,70}^\times \text{Li}'_{0,07} \text{Fe}_{0,23}^\bullet)_A [\text{Li}''_{0,08} \text{Fe}_{1,92}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,8	$(\text{Zn}_{0,80}^\times \text{Li}'_{0,05} \text{Fe}_{0,15}^\bullet)_A [\text{Li}''_{0,05} \text{Fe}_{1,95}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,9	$(\text{Zn}_{0,90}^\times \text{Li}'_{0,02} \text{Fe}_{0,08}^\bullet)_A [\text{Li}''_{0,03} \text{Fe}_{1,97}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
1,0	$\text{Zn}_A^\times [\text{Fe}_2^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$

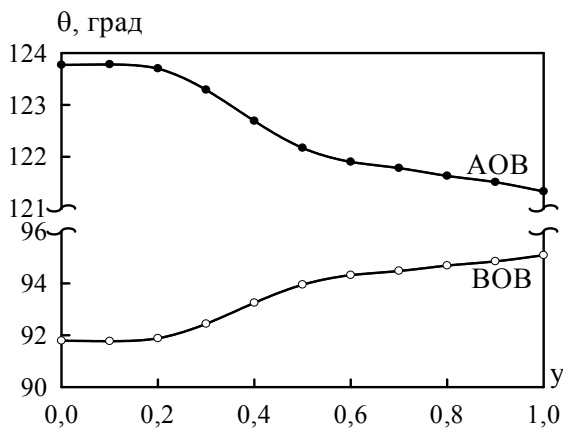


Рис. 5. Кути хемічного зв'язку в шпінельних твердих розчинах (А – тетраедричний катйон, В – октаедричний катйон, О – кисисен).

впливаючи на антиферомагнітний обмін. Чим більший кут хемічного зв'язку в одній підґратці, тим сильніше проявляється антиферомагнітна взаємодія. Експериментальними дослідженнями в роботі показано, що це впливатиме не тільки на магнітні властивості, але і на реакційну здатність феритів, викликаючи послаблення їх активності в реакціях за участю магніточутливих реагентів (парамагнітних молекул O_2 , йонів H^+ та ін.).

2.2. Антиструктурний електронно-дірковий механізм каталізу на стехіометричних шпінелях та їх складових частинах. Ця частина

роботи присвячена дослідженню каталітичних властивостей систем Li-Fe-Na-O та Li-Zn-Fe-O з метою вияву впливу дефектів кристалічної ґратки на їх реакційну здатність та встановлення природи активних центрів каталізу.

Досліджено, що каталітичні властивості змішаних оксидів не є адитивними величинами властивостей індивідуальних оксидів феруму (III) та цинку. Зміни активностей каталізаторів на рис. 6 – 8 позначено ділянками I, II, III, IV. Подібність кривих для зразків (за різних температур) свідчить про те, що перебіг реакції окиснення карбон (II) оксиду відбувається на досліджуваних каталізаторах за однаковим механізмом. Вивчення впливу вмісту йонів металу (Zn^{2+}) на каталітичну активність літій-цинкових феритів показало, що помітна каталітична активність спостерігається за 873 К при стехіометричному співвідношенні CO і O_2 на зразку $\text{Li}_{0,05}\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{2,05}\text{O}_4$. При інших мольних співвідношеннях CO та O_2 (3:1, 1:1) каталітична активність зменшується, що можна пояснити нерівноцінною адсорбцією CO чи O_2 , а отже, блокуванням активних центрів поверхні. З цих даних видно, що поява тетраедричного цинку ($y=0,1$) підвищує швидкість реакції, але подальше збільшення призводить до сповільнення реакції (спричинене йонами Zn^{2+} , розташованими в октаедричних позиціях).

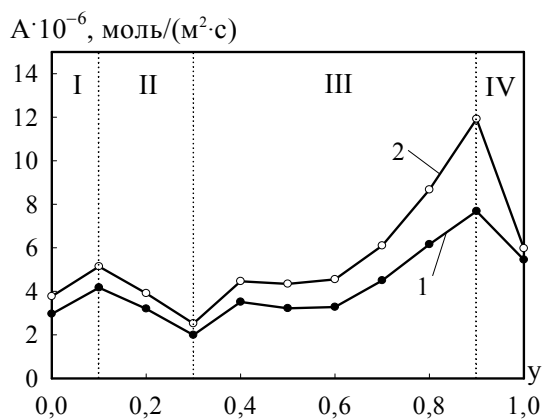


Рис. 6. Питома активність твердих розчинів $Zn_yLi_{0.5-0.5y}Fe_{2.5-0.5y}O_4$ за співвідношенням $CO:O_2=3:1$ за температури: 1 – 773 К; 2 – 873 К.

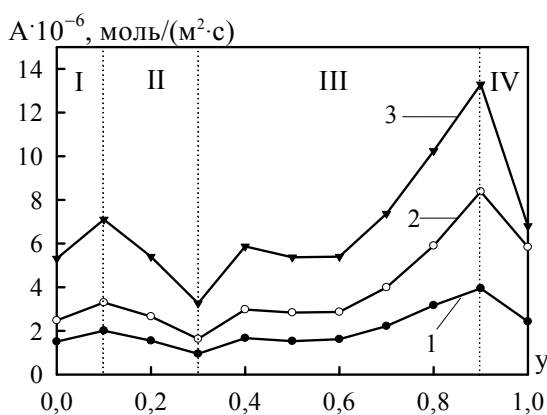


Рис. 7. Питома активність твердих розчинів $Zn_yLi_{0.5-0.5y}Fe_{2.5-0.5y}O_4$ за співвідношенням $CO:O_2=2:1$ за температури: 1 – 673 К; 2 – 773 К; 3 – 873 К.

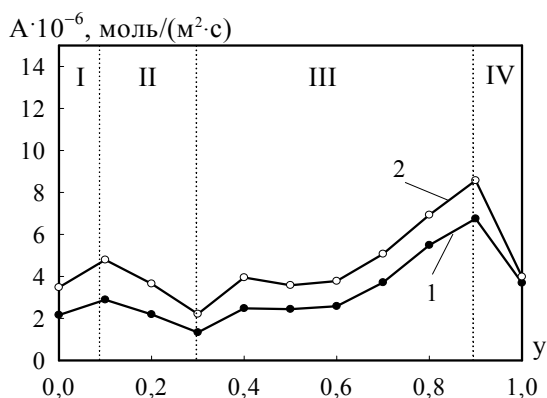


Рис. 8. Питома активність твердих розчинів $Zn_yLi_{0.5-0.5y}Fe_{2.5-0.5y}O_4$ за співвідношенням $CO:O_2=1:1$ за температури: 1 – 773 К; 2 – 873 К.

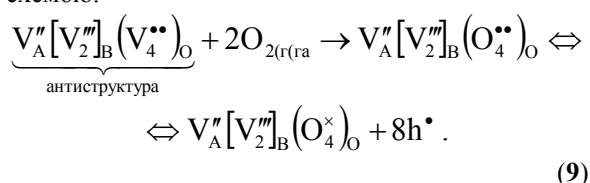
Встановлено, що зразок із вмістом Zn^{2+} 0,9 моль виявляє найвищу каталітичну активність. Одночасна присутність йонів літію та цинку в тетраедричній координації підвищує каталітичну активність. При $y=1$ йонів Li_A немає, тому швидкість реакції спадає.

Вперше в роботі показано зв'язок магнітних та хемічних властивостей феритів. Максимум намагніченості фериту ($y=0,3$) спричиняє мінімум

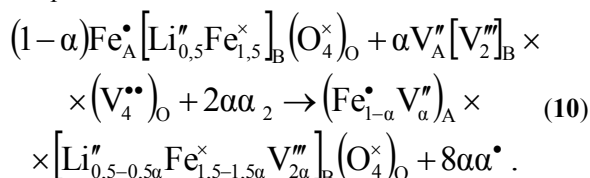
його реакційної здатності, що пояснюється утриманням магнітним полем фериту парамагнітних молекул кисню та зменшенням поверхневої рухливості останнього.

Застосовуючи кристалоквазіхемічний підхід до пояснення механізму каталізу на досліджуваних зразках твердих розчинів феритів, розглядаються два варіанти адсорбційних процесів CO та O_2 на поверхні каталізатора: утворення катйонних та анійонних вакансій (механізм А) та утворення вкоріненого кисню та вкоріненого металу (механізм Б).

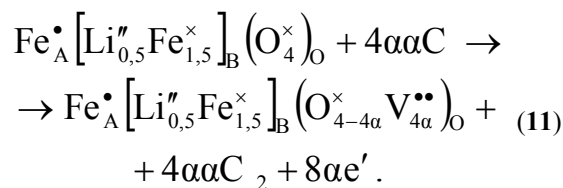
Згідно із механізмом А першим етапом процесу буде адсорбція O_2 та CO на активних центрах поверхні. Кисень, як акцептор електронів, адсорбуючись на поверхні фериту, зумовлює виникнення діркової провідності за схемою:



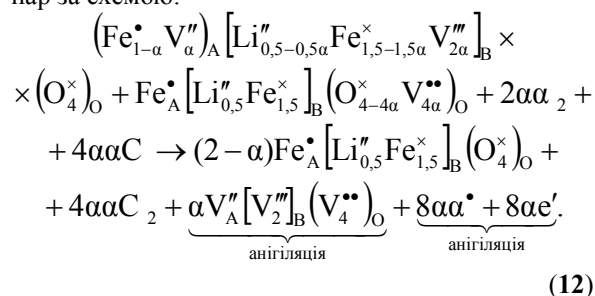
При цьому в структурі шпінелі виникають катйонні вакансії в тетраедричній та октаедричній підгратках за схемою:



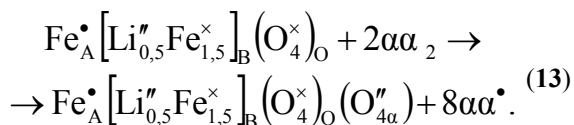
Молекули CO , виступаючи донорами негативного заряду, адсорбуються на акцепторних дефектах. У результаті такої взаємодії виникає електронна провідність та з'являються вакансії в анійонній підгратці (решітковий кисень бере участь в реакції окиснення); каталізатор переходить у дефектний стан за схемою:



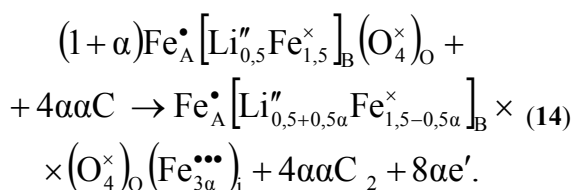
Наступною стадією механізму каталізу є взаємодія дефектних структур, яка повертає каталізатор у вихідний стан, анігіляція антиструктури шпінелі та дірково-електронних пар за схемою:



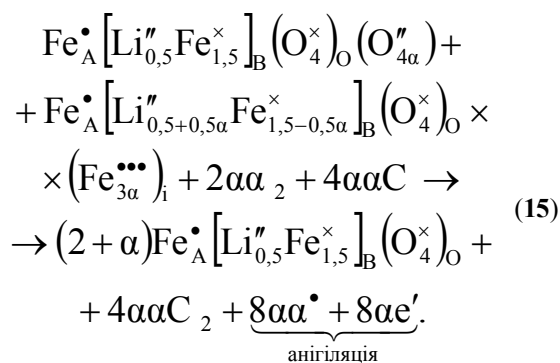
Згідно із механізмом Б першою стадією є адсорбція кисню на поверхні фериту з наступним вкоріненням у кристалічну ґратку за схемою:



Адсорбція CO призводить до виникнення дефектів – вкорінений метал. Виходячи з умовних йонних радіусів літію та феруму (III) ($r_{\text{Li}^+} = 0,068$ нм, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,067$ нм) цілком логічним буде вкорінення йону з меншим радіусом (тобто Fe^{3+}) за схемою:



Десорбція утвореного CO_2 з поверхні каталізатора переводить останній у початковий стан і відбувається анігіляція дірково-електронних пар за схемою:



2.3. Кристалоквазіхімічний механізм розчинення літійвмісних феритів та їх складових частин, встановлення природи активних центрів. Проводилось дослідження хемічних властивостей шляхом розчинення літійвмісних феритів та гематиту, як основного феритоутворюючого компоненту, та ZnO у кислоті та лузі різної концентрації. Аналіз отриманих розчинів на вміст йонів цинку та феруму (III) проводилася атомно-абсорбційною спектrophотометрією та фотоколориметричним методом відповідно (рис. 9, 10).

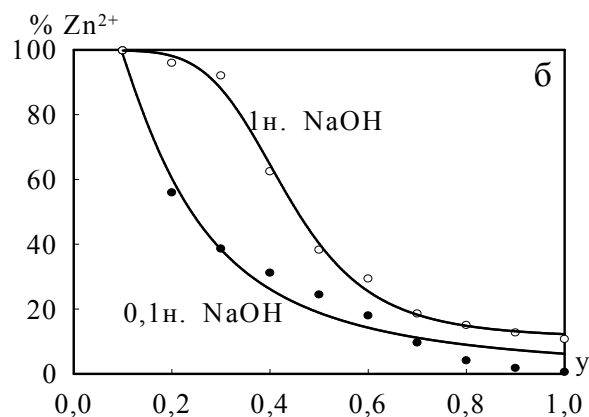
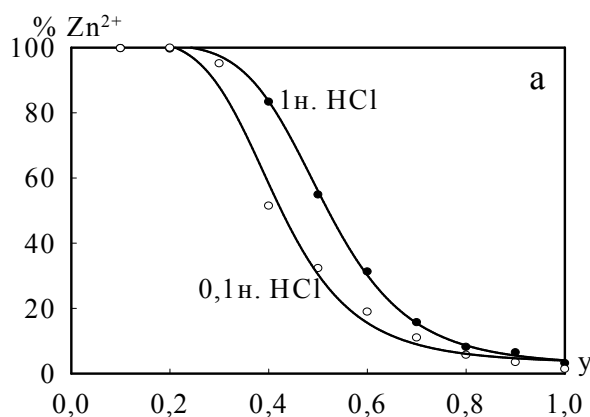


Рис. 9. Залежність виходу йонів Zn^{2+} з кристалічної ґратки твердих розчинів $\text{Zn}_y\text{Li}_{0,5-0,5y}\text{Fe}_{2,5-0,5y}\text{O}_4$ під час їх розчинення в HCl (а) та NaOH (б) ($T = 300$ К).

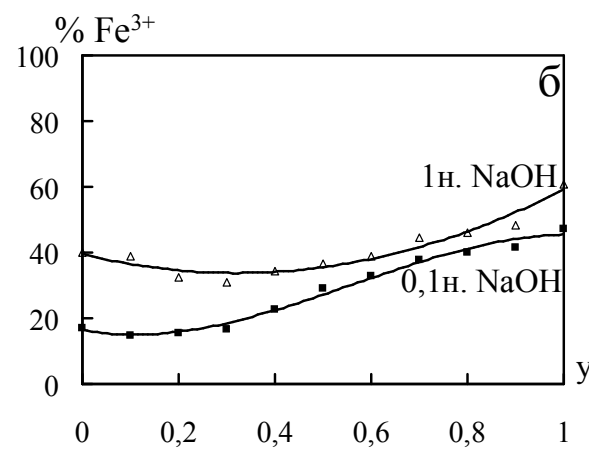
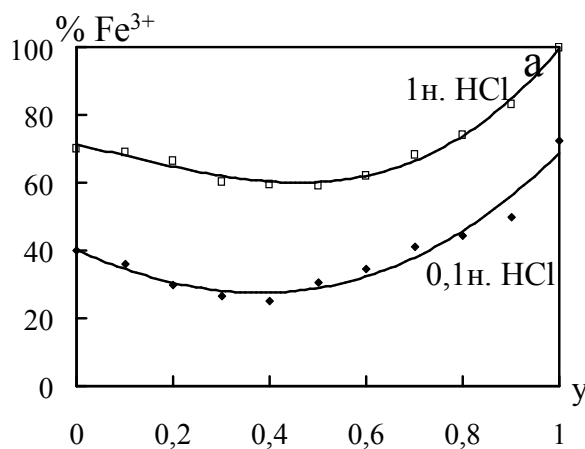
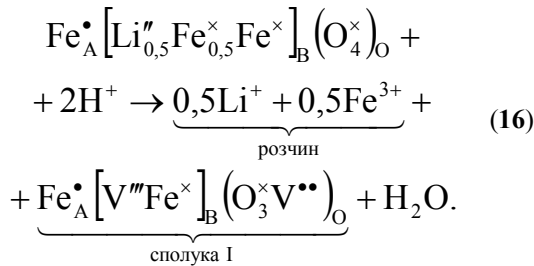


Рис. 10. Залежність виходу йонів Fe^{3+} з кристалічної ґратки твердих розчинів $\text{Zn}_y\text{Li}_{0,5-0,5y}\text{Fe}_{2,5-0,5y}\text{O}_4$ під час їх розчинення в HCl (а) та NaOH (б) ($T = 300$ К).

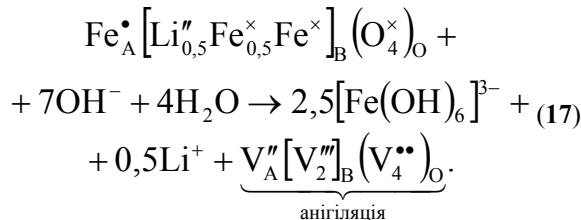
Експериментально встановлено, що під час розчинення твердих розчинів літій-цинкових феритів з $y \leq 0,3$ всі йони Zn^{2+} покидають кристалічну ґратку і переходять у розчин, що пояснюється їх відчуженням до октаедричних позицій та малою кількістю в тетрадрах. При $y > 0,3$ вміст йонів цинку поступово зростає, причому ці йони займають вже вигідні для них тетраедричні позиції, тому ймовірність виходу їх з кристалічної ґратки фериту зменшується. Поведінка йонів Fe^{3+} в кислому та лужному середовищах пояснюється впливом на них магнітного поля фериту: зменшення його магнітних властивостей сприяє більшій розчинності. Діамагнітні йони Zn^{2+} вплив магнітного поля фериту на собі не відчувають.

До пояснення механізму взаємодії феритів з кислотою та лугом застосовано кристалоквазіхімічну модель в хемії твердого тіла. Відповідно до неї під час розчинення, наприклад, літійового фериту в кислоті йони гідрогену H^+ адсорбуються на октаедричному літію Li_B'' , який має надлишок носіїв негативного заряду, взаємодіють з киснем шпінельної ґратки і утворюють воду та аніонні вакансії; йони металів залишають кристалічну ґратку, утворюючи катйонні вакансії:



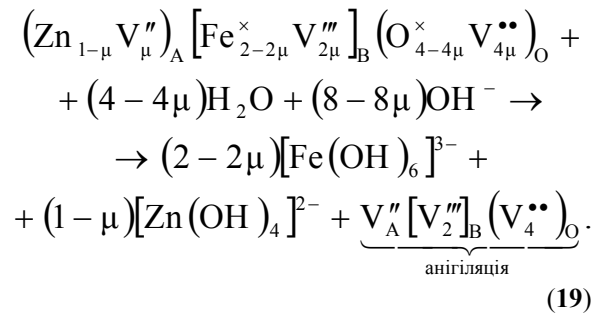
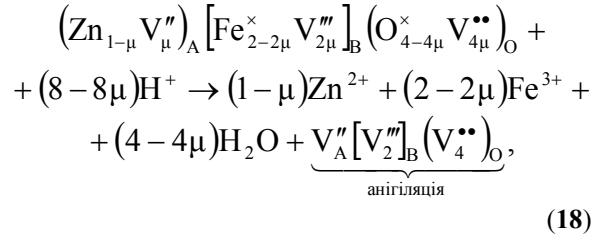
Сполука I – це $\gamma-Fe_2O_3$ шпінельної структури, подальше розчинення якого супроводжується переходом йонів феруму (III) в розчин.

Під час розчинення в NaOH йони гідроксилу адсорбуватимуться на тетраедричних йонах Fe_A^\bullet , які першими покидають кристалічну ґратку фериту, утворюючи тетраедричні катйонні вакансії, і переходять в розчин луку у вигляді гідратованих комплексів:



Реакційна здатність цинкового фериту $Zn_A^\times [Fe_2]_B (O_4^\times)_O$ пояснена наявністю антиструктури як основної складової його кристалічної ґратки; при цьому чітко спостерігаються активні центри процесу адсорбції: донорами електронів

виступатимуть тетраедричні та октаедричні катйонні вакансії, а акцепторами – аніонні вакансії. Відповідно до цього механізм розчинення в кислоті пояснюється адсорбцією йонів H^+ на катйонних вакансіях, а в лузі – адсорбцією OH^- йонів на акцепторних дефектах – вакансіях у позиції кисню:



2.6. Наукові основи прогнозування фізико-хімічних властивостей твердих кристалічних неорганічних речовин. На основі експериментальних досліджень та методу кристалоквазіхімії спрогнозовано властивості неорганічних сполук. Зокрема розглянуто вплив донорних та акцепторних домішок на природу дефектів, а, отже, і на фізико-хімічні властивості гематиту та цинкового фериту. На основі кристалоквазіхімічних рівнянь показано, що при введенні донорних домішок (наприклад, Li_2O , MgO) виникає електронна провідність, сполука стає напівпровідником n-типу; акцепторні домішки (Cr_2O_3 , TiO_2) викликають провідність p-типу. Утворені дефекти створюватимуть активні центри адсорбції, наявність яких змінюватиме властивості кристалів (електричні, магнітні, оптичні, реакційну здатність, каталітичну активність та ін.). Спрогнозовано вплив нестехіометрії при синтезі твердих неорганічних кристалічних речовин на напівпровідникові властивості сполук зі структурою шпінелі. Показано електронні процеси окиснення шпінельних сполук, що повністю підтверджується експериментом.

Отже, кристалоквазіхімічна модель дає змогу встановити природу активних центрів адсорбції, спрогнозувати технологію одержання речовин із заданою їх концентрацією. Кристалоквазіхімічний метод може бути застосований для будь-яких металоксидів при розробці енерго- та ресурсозберігаючих гнучких технологій у гетерогенних системах: «тверде – тверде», «тверде – газ», «тверде – рідина».

Висновки

1. Встановлено принципово новий механізм взаємодії феритоутворюючих металоксидів феруму (III) та цинку з карбонатами натрію та літію, суть якого полягає у виявленні природи та концентрації дефектів, утворенні дефектних фаз, через які здійснюється процес феритоутворення (в системі $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ процес відбувається за рахунок утворення дефектних фаз карбонату з катйонними вакансіями і гематиту з аніонними вакансіями).

2. Досліджено вплив карбонату натрію на процеси феритизації в реакції карбонату літію з гематитом. Встановлено, що початкове введення Na_2CO_3 у ферит $\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$ з кроком 0,125) зменшує швидкість реакції, але подальше його додавання прискорює процес, максимум якого припадає на $x = 0,04$ (8,00% по Me^+). Відбувається утворення ортоферитної фази, яка стабілізує умови одержання літєвих феритів.

3. Розглянуто квазіструктурний механізм поверхневих взаємодій та реакцій утворення літій-цинкових феритів $\text{Zn}_y\text{Li}_{0,5-0,5y}\text{Fe}_{2,5-0,5y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$ з кроком 0,1). Вперше показано, що утворення феритів здійснюється через поверхневий дефектний стан, природа якого на основі кристалоквазіхімічного методу встановлена в роботі.

4. Методами X-променевої спектроскопії та на основі методу Пуа розраховані кристалохімічні параметри (період чарунки, міжатомні відстані, кути хемічного зв'язку, ступінь обернення та аніонний параметр) та встановлені квазіструктурні формули твердих розчинів у системі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$. Показано, що йони літію стабілізують оберненість шпінелі, а йони цинку посилюють її нормалізацію.

5. Встановлено природу та концентрацію активних центрів адсорбційно-хімічних процесів під час каталітичного окиснення карбон (II) оксиду на літійвмісних феритах. Вміст $1,43 \div 4,26$ ат.% Zn^{2+} створює додаткові дефекти в октаедричній підґратці – йони цинку з надлишком негативного заряду Zn_B'' , збільшення концентрації яких зменшує швидкість каталітичного окиснення CO (за температур $673 - 873$ K) майже вдвічі. Вміст йонів Li^+ у межах $0,71 \div 4,29$ ат.% призводить до появи Li'_A – йонів літію в тетраедричних позиціях шпінельної кристалічної структури, зменшення концентрації яких призводить до стрімкого підвищення каталітичної активності фериту (при одночасній наявності Zn_A^x). Збільшення мольного вмісту йонів натрію у літій-натрієвих феритах до 0,250 моль (до межі існування шпінельного розчину) збільшує каталітичну активність при надлишку карбон (II)

оксиду в реакційній суміші, що пояснюється утворенням додаткових реакціоздатних аніонних вакансій V_O'' .

6. Встановлено, що адсорбція газів O_2 та CO спричиняє виникнення наступних дефектів: катйонних вакансій V_A'' , V_B''' (або вкоріненого кисню O_i'') та аніонних вакансій V_O'' (або вкоріненого металу Fe_i'''). Каталіз здійснюється через дефектний стан металоксидів, які потім переходять у початковий стан, що повністю узгоджується із теорією каталізаторів. Показано, що при відновленні феритів процес починається з утворення фази металічного феруму і супроводжується карбонілоутворенням та реакцією Будуара. Остання сповільнюється присутністю літію, а йони цинку прискорюють її. Швидкість відновлення феритів узгоджується з анігіляційною теорією каталізу: збільшення швидкості утворення аніонних вакансій збільшує швидкість утворення та анігіляцію антиструктур і електронно-діркових пар.

7. Досліджено хемічні властивості літій-натрієвих та літій-цинкових феритів: розглянуто механізм адсорбції в системах «шпінель – кисле середовище», «шпінель – лужне середовище», виявлена природа активних центрів. На основі результатів атомно-адсорбційних, фотоколориметричних досліджень та з застосуванням квазіструктурного механізму вперше описані реакції процесів у системі «тверде-рідке» і показано, що йони водню адсорбуються на донорних рівнях, йони гідроксилу – на акцепторних. Початкове розчинення феритів призводить до утворення антиструктури, подальше – до руйнування кристалічної ґратки і переходу катйонів (Li^+ , Zn^{2+} , Fe^{3+} та Na^+) у розчин.

8. Вперше на основі експериментальних даних встановлено, що тетраедричний літій і тетраедричний цинк прискорюють реакцію окиснення монооксиду вуглецю, посилення намагніченості сповільнює швидкість реакції. Дані пояснено донорно-акцепторними властивостями фериту та магнітною взаємодією його з парамагнітними молекулами кисню.

9. На основі кристалоквазіхімічної теорії пояснено процеси, які протікають в системах «тверде – тверде», «тверде – газ», «тверде – рідина» (на прикладі літій-натрієвих та літій-цинкових феритів), вперше встановлений зв'язок між фізичними (електричними та магнітними), хемічними властивостями та кристалічною структурою твердих тіл типу шпінелі (на основі розподілу катйонів у кристалографічних підґратках), спрогнозовано можливі механізми впливу донорних та акцепторних домішок на властивості та природу активних центрів у шпінельних феритах.

Наукова новизна отриманих результатів

На основі виконаних експериментальних та теоретичних досліджень отримано такі наукові результати:

1) пояснено механізм синтезу літійвмісних феритів з позицій утворення дефектних фаз та експериментально обґрунтований вплив домішки карбонату натрію на даний процес;

2) вперше встановлено кристалоквазіхемічний склад та концентрацію точкових дефектів у шпінельних літійвмісних феритах, що дає принципово нову інформацію про їх фізико-хемічні властивості, механізм синтезу, реакційну здатність та щодо прогнозування;

3) на основі квазіструктурного методу обґрунтований анігіляційний механізм каталізу, зміст якого полягає в тому, що в процесі утворення дефектів виникають антиструктура та електронно-діркові пари, які анігілюють;

4) вперше визначено кристалохемічні параметри літій-цинкових феритів: період ґратки, міжатомні відстані, кути хемічного зв'язку, ступінь обернення та аніонний параметр; виведене рівняння залежності параметра елементарної чарунки як функції хемічного складу шпінелей та ступеня обернення;

5) виявлено взаємозв'язок електричних,

магнітних та хемічних властивостей шпінельних феритів;

б) запропонована кристалоквазіхемічна модель аналізу структури кристалічних речовин дозволяє глибше розглянути природу дефектних систем, спрогнозувати їх фізико-хемічні властивості, що може бути використано для поглиблення наукових основ хемії твердого тіла.

Практичне значення отриманих результатів

Полягає у використанні результатів роботи для вдосконалення існуючих та розробки нових технологій одержання феритів, каталізаторів, металокерамічних композицій. Дослідження механізму адсорбції має практичне значення у зв'язку з розробкою високоефективних енерго- та ресурсозберігаючих гнучких технологій в гетерогенних системах: «тверде – тверде», «тверде – рідина», «тверде–газ». Показана перспективність проведення досліджень реакційної здатності літійвмісних феритів, що визначає їх галузі практичного застосування. Дані про каталітичні властивості систем Li–Zn–Fe–O та Li–Na–Fe–O можуть бути використані при розробці та експлуатації модифікованих залізовмісних каталізаторів.

Література

1. Татарчук Т.Р., Янішевська О.П. Квазіструктурний механізм та природа дефектів при утворенні цинкового фериту // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 4. – С.41 – 44.
2. Лісняк С.С., Татарчук Т.Р. Феритизація в системі $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та вплив Na_2CO_3 на механізм процесу // Доповіді Національної Академії наук України. – 2003. – № 12. – С.126 – 130.
3. Татарчук Т.Р., Бойко Г.Д., Лісняк С.С., Процький Д.В., Оринчук Н.Б. Кристалоквазіхімічне дослідження впливу домішок на реакційну здатність гематиту // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – № 4. – С.716 – 719.
4. Лісняк С.С., Татарчук Т.Р. Одержання літійового фериту. Вплив домішки карбонату натрію // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 1. – С.9 – 12.
5. Кебало Г.І., Лісняк С.С., Татарчук Т.Р. Механізм реакцій у системі гематит - карбонат літію // Український хімічний журнал. – 2004. – Т.70, № 4. – С.88 – 91.
6. Татарчук Т.Р., Перкатюк І.Й., Лісняк С.С. Антиструктура як основа кристалоквазіхімічних досліджень шпінельних феритів // Вісник Прикарпатського університету. Серія „Хімія”. – 2002. – № 2. – С.12 – 23.
7. Лісняк С.С., Татарчук Т.Р., Семанів Н.Б. Природа дефектів у фериті цинку при введенні донорно-акцепторних домішок металоксидів // Вісник Прикарпатського університету. Серія „Хімія”. – 2004. – № 4. – С.8 – 12.
8. Татарчук Т.Р., Вилка І.Я. Дослідження механізму утворення феритів літію та впливу домішок карбонату натрію // Тез. доп. Міжнарод. наук. конф. студентів та молодих вчених „ПОЛІТ – 2002”. – Київ. – 2002. – С.155.
9. Татарчук Т.Р., Янішевська О.П. Квазіструктурний механізм та природа дефектів при утворенні цинкового фериту // Тез. доп. Всеукр. наук.– техн. конф. студентів та аспірантів „Хімія і хімічна технологія – 2002”. – Дніпропетровськ. – 2002. – С. 50 – 51.
10. Татарчук Т.Р., Семанів Н.Б. Кристалоквазіхімічні дослідження впливу домішок на природу дефектів та властивості цинкового фериту // Тез. доп. Всеукр. наук.– техн. конф. студентів та аспірантів „Хімія і хімічна технологія – 2002”. – Дніпропетровськ. – 2002. – С. 49 – 50.

11. **Татарчук Т.Р., Михайлюк Р.В., Петляк А.Ю.** Кристалоквазіхімічні електронні процеси окиснення та відновлення магнетиту // Тез. доп. Всеукр. конф. студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії”. – Київ. – 2002. – С.83 – 84.
12. **Лісняк С.С., Татарчук Т.Р.** Механізм взаємодії гематиту з карбонатом літію та вплив натрію на феритоутворення // Тез. доп. звітн. наук. конф. Прикарпатського університету ім.В.Стефаника. – Івано-Франківськ. – 2003. – С.3.
13. **Татарчук Т.Р.** Кристалоквазіхімічний механізм утворення літій-цинкового фериту, прогнозування властивостей // Тез. доп. звітн. наук. конф. Прикарпатського університету ім.В.Стефаника. – Івано-Франківськ. – 2003. – С.4.
14. **Татарчук Т.Р., Оринчук Н.Б., Процький Д.В.** Донорно-акцепторні домішки в гематиті та їх вплив на його реакційну здатність // Тез. доп. Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії”. – Київ. – 2003. – С.75 – 76.
15. **Татарчук Т.Р., Кедик М.В., Янішевська О.П.** Нестехіометрія, донорно-акцепторні напівпровідникові та хімічні властивості сполук типу шпінелі // Тез. доп. Міжнарод. наук.-техн. конф. студентів та аспірантів „Хімія і сучасні технології”. – Дніпропетровськ. – 2003. – С.70 – 71.
16. **Татарчук Т.Р., Янішевська О.П.** Механізм поверхневих взаємодій та реакцій утворення літій – цинкового фериту, прогнозування властивостей // Тез. доп. Міжнарод. наук.-техн. конф. студентів та аспірантів „Хімія і сучасні технології”. – Дніпропетровськ. – 2003. – С.68 – 69.
17. **Татарчук Т.Р.** Кристалоквазіхімічний механізм каталізу на літій-цинкових феритах // Тез. доп. V Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії”. – Київ. – 2004. – С.52.
18. **Татарчук Т.Р.** Координаційноквазіхімічне прогнозування, синтез та каталітичні властивості літій-цинкових феритів // Тез. доп. XVI Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених. – Ужгород. – 2004. – С.148 – 149.
19. **Татарчук Т.Р., Лісняк С.С.** Механізм взаємодії літій-цинкових феритів з соляною кислотою та гідроксидом натрію // Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції „Наука і освіта – 2005”. – т.70. Хімія.– Дніпропетровськ. – 2005. – С.47 – 48.

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.