

УДК 548.4

Т.Р. Татарчук, М.В. Мислін

Кристалоквазіхімічна модель формування шпінельного стехіометричного магній хроміту

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

Описано кристалоквазіструктурний механізм утворення стехіометричного магній хроміту через взаємодію оксидних дефектних фаз. Описано поверхневі явища, які відбуваються на межі розподілу фаз $MgO | Mg_A^x [Cr_2^x]_B (O_4^x)_O | Cr_2O_3$. Розглянуто особливості структури шпінелі та встановлено природу в дефектних фазах магній оксиду та хром (III) оксиду на основі квазіструктурної моделі. Виявлені процеси утворення катйонних та аніонних вакансій, вкорінених атомів Магнію або Оксигену. Кристалоквазіхімічне моделювання поверхневих взаємодій між магній оксидом та хром (III) оксидом дозволяє простежити формування шпінельної структури за участю антиструктур матриці та приведених до відповідного стехіометричного відношення оксидів. Наведено реакції утворення чотирьох типів кристалоквазіхімічних домішкових кластерів на поверхні оксидних матриць та їх взаємодію між собою з утворенням стехіометричного $MgCr_2O_4$.

Ключові слова: магній хроміт, шпінель, дефекти, вакансія, кристалоквазіхімія.

T.R. Tatarchuk, M.V. Myslin

Crystalquasichemical Model of Formation of Stoichiometric Spinel Magnesium Chromite

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

The crystalquasichemical mechanism of formation stoichiometric magnesium chromite through interaction by defective oxide phases was described. The surface phenomena that occur on the boundary phase distribution $MgO | Mg_A^x [Cr_2^x]_B (O_4^x)_O | Cr_2O_3$ was described. The features of spinel structure and installed nature of defective magnesium oxide phases and chromium (III) oxide based on the crystalquasichemical model was study. There formation of kationic and anionic vacancies, rooted magnesium atoms or oxygen atoms. Crystalquasichemical modeling of surface interactions between magnesium oxide and chromium (III) oxide can trace the formation of spinel structure with the participation of antistructure of matrix and reduced to the corresponding stoichiometric oxide species. Shows the reaction of four types of crystal impurity clusters on the surface of the oxide matrix and their interaction with each other to form stoichiometric $MgCr_2O_4$.

Key words: magnesium chromite, spinel, defect, vacancy, crystalloquasichemistry.

Стаття постуила до редакції 30.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

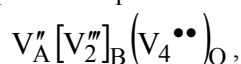
На сьогоднішній день у хімії твердого тіла одним з найважливіших завдань є дослідження дефектного стану, тобто визначення природи та концентрації дефектів, які в більшості випадків визначають властивості кристалічних речовин. У даній статті використовується теоретичний підхід на основі кристалоквазіхімічної моделі для дослідження дефектного стану, нестехіометрії, механізмів реакцій у системі оксидів $MgO - Cr_2O_3$, в якій утворюється магній хроміт шпінельного типу за реакцією $MgO + Cr_2O_3 = MgCr_2O_4$.

Магній хроміт знайшов широке застосування у різних галузях [1-4], проте на сьогодні не описано механізм його утворення з позицій взаємодії дефектних оксидних фаз. Застосування теоретичного підходу для дослідження дефектного стану, нестехіометрії, механізмів реакцій за участю дефектних фаз у системах тіл (тверде тіло – тверде тіло, тверде тіло – рідина, тверде тіло – газ) дозволить детальніше пояснити їх реакційну здатність, каталітичні властивості, дослідити фізичні властивості кристалів, особливо магнітні, електричні та оптичні властивості.

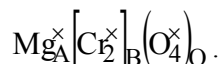
I. Кристалоквазіхімічна модель дефектних оксидних підсистем

В основі досліджуваного магній хроміту лежить структура шпінелі, кристалохімічна формула якої $Mg_A^{2+}[Cr_2^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$. У складі елементарної чарунки шпінелі вісім формульних одиниць; йони O^{2-} утворюють тетраедричні (А) та октаедричні (В) пустоти, в яких розташовуються магній і хром (III). Оксиген, як і магній, знаходиться в тетраедрах (його оточують один йон магнію і три йони хрому (III)) [5]. Нереальність існування йонів чи атомів у таких сполуках підкреслюється вставкою “квазі” [(лат. quasi – ніби, немовби, майже) – префікс у складних словах (наприклад, квазінаука, квазісудження, квазіфізика, квазіхімія, квазівчення, квазіоптика, квазічастинки, квазізірки, квазігрупа, квазігроші, квазіціна, квазікредит, квазікорпорація тощо), який означає «уявний», «нереальний», «удаваний», «несправжній», «фальшивий»; майже, ніби, немовби тощо] і застосовується термін “кристалоквазіхімія” (кристалолоуявнахімія, кристаломайжехімія, кристалонереальнахімія тощо). Використання цього терміну обґрунтоване ще й тим, що один з розділів хімії, який включає дефектні стани (які записуються символікою Вінка – Крегера), називається квазіхімією [6]. Проте, в квазіхімії дефекти розглядаються без врахування кристалічної структури та її координаційних поліедрів. Тут і далі хрестик (×) означає відносний нульовий ефективний заряд, крапка (•) і штрих (') – позитивний і негативний надлишкові заряди відповідно; кристалохімічна вакансія позначається квадратиком (□), а квазіхімічна – літерою V.

Метод кристалоквазіхімії [7] передбачає резонанс кристалохімічної структури із антиструктурою шпінелі:



а також те, що йони Mg^{2+} мають високу спорідненість до тетраедричних позицій, а йони Cr^{3+} розміщуються в октаедричних позиціях. Враховуючи вище сказане, кристалоквазіхімічна формула магній – хромової шпінелі запишеться так:



Кристалоквазіхімічний склад, на відміну від кристалохімічного, дає нову важливу інформацію: дані про хімічні первні та вакансії, донорів і акцепторів, а також їх кристалграфічні позиції. Кристалоквазіхімічний розподіл йонів у сполуках (з врахуванням всіх дефектів) значною мірою визначає фізичні (магнітні, електричні, оптичні) та хімічні властивості матеріалів.

II. Кристалоквазіхімічні рівняння утворення стехіометричного магній хроміту

У твердофазних системах реакційна зона локалізована на межі поділу фаз, яка енергетично неоднорідна та містить активні центри, які виступають у ролі ініціаторів реакції [8]. Взаємодія оксидів відбувається на поверхні дотику фаз MgO і Cr_2O_3 , у результаті чого утворюється шпінельна фаза, тобто створюється послідовність шарів $MgO | MgCr_2O_4 | Cr_2O_3$. Якщо розглядати процеси на поверхні MgO (матриця), тоді Cr_2O_3 буде виступати домішкою, і в результаті утворюватиметься дефектна фаза магній оксиду. Коли ж розглядати процеси на поверхні Cr_2O_3 (матриця), тоді MgO – домішка, внаслідок чого утворюється дефектна фаза хром (III) оксиду. Взаємодія дефектних фаз призводить до утворення магній хроміту.

Розглянемо детальніше дані процеси з позицій кристалоквазіхімії.

2.1. Процеси, які відбуваються на поверхні MgO .

2.1.1. Стехіометрія за аніоном.

Щоб отримати кристалоквазіхімічну формулу сполуки необхідно провести накладання (*суперпозицію*) кристалохімічної структури з антиструктурою. *Антиструктура* уявляє собою кристалічний вакуум, тобто вільні вакансії, які залишаються після того, як катйони та аніони покинуть свої позиції. Їх кількість еквівалентна кількості металу та аніону в матриці. Якщо катйон вважати за позитивно заряджену частинку, то вакансію слід вважати античастинкою, і якщо катйон має заряд “+”, то його вакансія завжди має заряд “-”. Аналогічно і у випадку аніонної вакансії. Оскільки вакансії, що утворилися, мають протилежні заряди і тому намагаються сполучитися між собою. У результаті цього процесу утворюється антиструктура. Отже, антиструктура MgO утворюватиметься так:

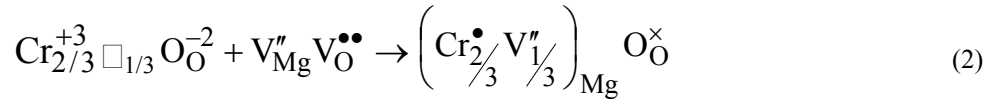


де V_{Mg}'' – катйонна вакансія;

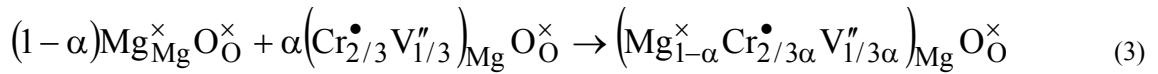
$V_O^{••}$ – аніонна вакансія;

$(V'')_{Mg} (V^{••})_O$ – антиструктура матриці (індекси внизу означають позиції, в яких розташовані дані атоми).

У випадку стехіометрії за аніоном необхідно, щоби кількість атомів Оксигену в Cr_2O_3 відповідала кількості атомів Оксигену в MgO , а тому необхідно взяти $1/3 Cr_2O_3$ або $Cr_{2/3}^{+3} \square_{1/3} O_3^{-2}$. Метод кристалоквазіхімії полягає в тому, щоби провести накладання антиструктури матриці зі структурою домішки. Ця операція носить назву *суперпозиція* або *резонанс*:



Внаслідок резонансу отримуємо кристалоквазіхімічний кластер з типом дефектів – катйонні вакансії. Для отримання оксиду з аналогічним типом дефектів візьмемо α моль кластеру і $(1-\alpha)$ моль матриці:



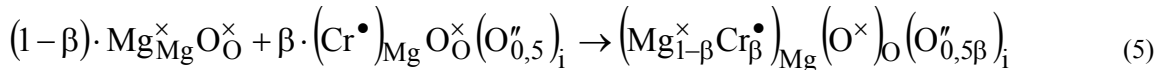
Оскільки відбувається заміщення трьохвалентного йону на двохвалентний, то під час введення Cr_2O_3 йони Cr^{3+} займають вузли, які належать йонам Mg^{2+} , тим самим утворюючи дефекти $\text{Cr}_{\text{Mg}}^{\bullet}$. Їх позитивний заряд компенсується негативним зарядом катйонних вакансій у позиції Магнію. У результаті отримуємо дефектний магній оксид з катйонними вакансіями та електронними дефектами.

2.1.2. Стехіометрія за катйоном.

Щоб виконувалася стехіометрія за катйоном необхідно взяти $\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3$ або $\text{Cr}_{\text{Mg}}^{+3} (\text{O}^{-2})_{\text{O}} (\text{O}_{0,5}^{-2})_i$, де $(\text{O}_{0,5}^{-2})_i$ – вкорінені атоми Оксигену. Під час суміщення антиструктури зі стехіометричним за металом хром (III) оксидом одержимо:



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

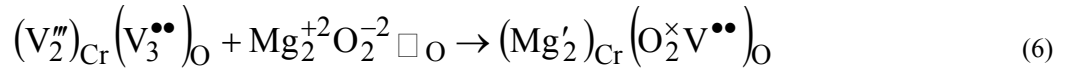


Внаслідок цього утворюється магній оксид із дефектами вкоріненний оксиген O''_i та електронними дефектами в підгратці магнію.

2.2. Процеси, які відбуваються на поверхні Cr_2O_3 .

2.2.1. Стехіометрія за катйоном.

У цьому випадку матрицею виступатиме алюміній оксид, а його антиструктура – $(\text{V}_2'')_{\text{Cr}} (\text{V}_3^{\bullet\bullet})_{\text{O}}$. Стехіометричний за металом MgO матиме вигляд Mg_2O_2 . Під час резонансу утвориться кластер із аніонними вакансіями:

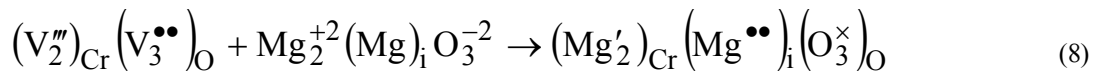


Під час сполучення γ моль кластеру з $(1-\gamma)$ моль матриці, отримаємо 1 моль оксиду з аніонними вакансіями та атомами Mg у підгратці Cr :

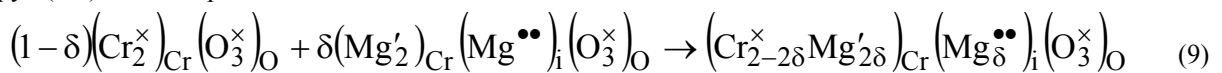


2.2.2. Стехіометрія за аніоном.

Стехіометричний за Оксигеном магній оксид матиме вигляд Mg_3O_3 , тоді при його суперпозиції з антиструктурою матриці отримаємо відповідний кластер:



Для того, щоби отримати 1 моль оксиду з природою дефекту типу вкоріненний метал, беремо δ моль кластеру і $(1-\delta)$ моль матриці:



У результаті утворюється алюміній оксид із дефектами вкорінені атоми Mg та електронними дефектами в підгратці хрому.

Таким чином, на основі антиструктурної моделі спрогнозовано природу точкових дефектів під час утворення дефектних оксидів на межі поділу $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (табл. 1).

Із цих результатів видно, що під час реакції на поверхні магній оксиду можливе утворення дефектної фази з катйонними вакансіями та вкоріненим аніоном, а процеси на поверхні хром (III) оксиду супроводжуються утворенням дефектної фази з аніонними вакансіями та вкоріненим магнієм (табл. 2).

2.3. Механізм формування шпінельної структури магній хроміту.

Внаслідок взаємодії кластерів I – IV дефектних оксидних фаз (табл. 2) проходять реакції утворення шпінельного магній хроміту. Зокрема, кластер (I) з катйонними вакансіями взаємодіє з кластером (III) із аніонними вакансіями:

Таблиця 1

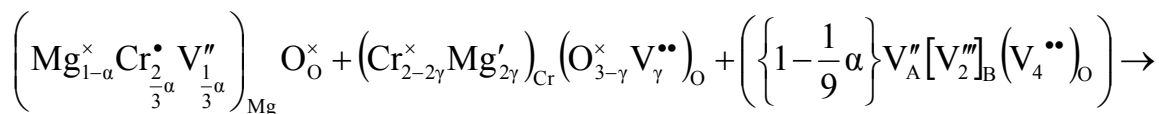
Типи дефектів у стехіометричному магній хроміті

Матриця	Домішка	Стехіометрія за катйоном	Стехіометрія за аніоном
MgO	Cr ₂ O ₃	Cr _{Mg} [•] та O _i [']	Cr _{Mg} [•] та V _{Mg} [']
Cr ₂ O ₃	MgO	Mg _{Cr}} ['] та V _O ^{••}	Mg _{Cr}} ['] та Mg _i ^{••}

Таблиця 2

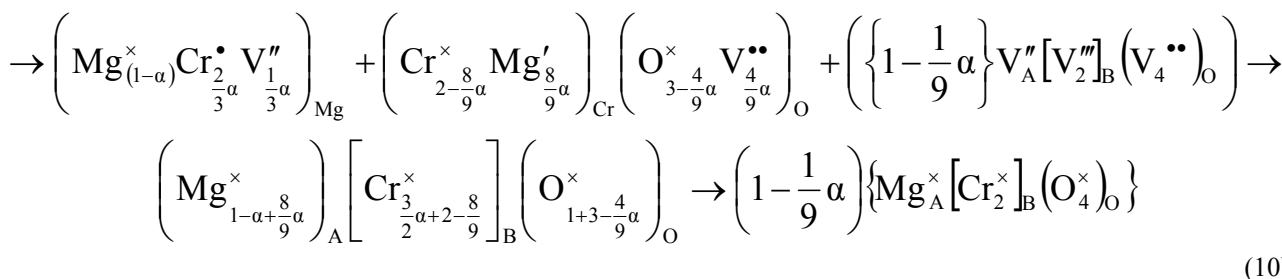
Типи дефектних оксидних фаз на поверхнях MgO та Cr₂O₃

Матриця	Домішка	Кристалоквазіхімічний кластер (дефектна оксидна фаза)	Позначення кластеру
MgO	Cr ₂ O ₃	$(Mg_{1-\alpha}^{\times} Cr_{2/3\alpha}^{\bullet} V_{1/3\alpha}^{\prime})_{Mg} O_O^{\times}$	(I)
		$(Mg_{1-\beta}^{\times} Cr_{\beta}^{\bullet})_{Mg} (O^{\times})_O (O_{0,5\beta}^{\prime})_i$	(II)
Cr ₂ O ₃	MgO	$(Cr_{2-2\gamma}^{\times} Mg_{2\gamma}^{\prime})_{Cr} (O_{3-\gamma}^{\times} V_{\gamma}^{\bullet\bullet})_O$	(III)
		$(Cr_{2-2\delta}^{\times} Mg_{2\delta}^{\prime})_{Cr} (Mg_{\delta}^{\bullet\bullet})_i (O_3^{\times})_O$	(IV)



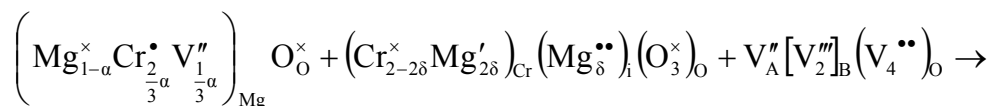
[γ заміняємо на α з умови, що на один атом Магнію в алюмініаті припадає два атоми Хрому.

$$\text{Тоді: } 1 - \alpha + 2\gamma = \left(\frac{2}{3}\alpha + 2 - 2\gamma \right) / 2; \quad \gamma = \frac{4}{9}\alpha]$$



(10)

Взаємодія дефектних фаз оксидів з катйонними вакансіями (I) і вкоріненим магнієм (IV) запишеться наступним чином:



$$[1 - \alpha + 2\delta + \delta = \frac{1}{3}\alpha - 1 - \delta; \delta = \frac{1}{3}\alpha]$$



(11)

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

$$\begin{aligned} & \left(\text{Mg}_{1-\beta}^{\times} \text{Cr}_{\beta}^{\bullet}\right)_{\text{Mg}} \left(\text{O}^{\times}\right)_{\text{O}} \left(\text{O}''_{0,5\beta}\right)_i + \left(\text{Cr}_{2-2\gamma}^{\times} \text{Mg}'_{2\gamma}\right)_{\text{Cr}} \left(\text{O}^{\times}_{3-\gamma} \text{V}_{\gamma}^{\bullet\bullet}\right)_{\text{O}} + \text{V}_A'' \left[\text{V}_B''\right] \left(\text{V}_4^{\bullet\bullet}\right)_{\text{O}} \rightarrow \\ & \left[1-\beta+2\gamma=\frac{1}{2}\beta=1-1\gamma\gamma \quad \gamma=\frac{1}{2}\beta\right] \\ & \rightarrow \left(\text{Mg}_{1-\beta}^{\times} \text{Cr}_{\beta}^{\bullet}\right)_{\text{Mg}} \left(\text{O}^{\times}\right)_{\text{O}} \left(\text{O}''_{0,5\beta}\right)_i + \left(\text{Cr}_{2-\beta}^{\times} \text{Mg}'_{\beta}\right)_{\text{Cr}} \left(\text{O}^{\times}_{3-\frac{1}{2}\beta} \text{V}_{\frac{1}{2}\beta}^{\bullet\bullet}\right)_{\text{O}} + \text{V}_A'' \left[\text{V}_B''\right] \left(\text{V}_4^{\bullet\bullet}\right)_{\text{O}} \rightarrow \text{Mg}_A^{\times} \left[\text{Cr}_B^{\times}\right] \left(\text{O}_4^{\times}\right)_{\text{O}} \end{aligned} \quad (12)$$

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

$$\begin{aligned} & \left(\text{Mg}_{1-\beta}^{\times} \text{Cr}_{\beta}^{\bullet}\right)_{\text{Mg}} \left(\text{O}^{\times}\right)_{\text{O}} \left(\text{O}''_{0,5\beta}\right)_i + \left(\text{Cr}_{2-2\delta}^{\times} \text{Mg}'_{2\delta}\right)_{\text{Cr}} \left(\text{Mg}_{\delta}^{\bullet\bullet}\right)_i \left(\text{O}_3^{\times}\right)_{\text{O}} + \left(1+\frac{1}{8}\beta\right) \text{V}_A'' \left[\text{V}_B''\right] \left(\text{V}_4^{\bullet\bullet}\right)_{\text{O}} \rightarrow \\ & \left[1-\beta+2\delta+\delta=\frac{1}{2}\beta+1-\delta; \quad \delta=\frac{3}{8}\beta\right] \\ & \rightarrow \left(\text{Mg}_{1-\beta}^{\times} \text{Cr}_{\beta}^{\bullet}\right)_{\text{Mg}} \left(\text{O}^{\times}\right)_{\text{O}} \left(\text{O}''_{0,5\beta}\right)_i + \left(\text{Cr}_{2-\frac{3}{4}\beta}^{\times} \text{Mg}'_{\frac{3}{4}\beta}\right)_{\text{Cr}} \left(\text{Mg}_{\frac{3}{8}\beta}^{\bullet\bullet}\right)_i \left(\text{O}_3^{\times}\right)_{\text{O}} + \left(1+\frac{1}{8}\beta\right) \text{V}_A'' \left[\text{V}_B''\right] \left(\text{V}_4^{\bullet\bullet}\right)_{\text{O}} \rightarrow \\ & \rightarrow \left(1+\frac{1}{8}\beta\right) \text{Mg}_A^{\times} \left[\text{Cr}_B^{\times}\right] \left(\text{O}_4^{\times}\right)_{\text{O}} \end{aligned} \quad (13)$$

В усіх цих випадках (10)-(13) внаслідок взаємодії дефектних фаз оксидів утворюється шпінельний магній хроміт стехіометричного складу $\text{Mg}_A^{\times} \left[\text{Cr}_B^{\times}\right] \left(\text{O}_4^{\times}\right)_{\text{O}}$.

Висновки

1. На основі квазіструктурної моделі встановлено природу в дефектних фазах магній оксиду та хром (III) оксиду, а також описано антиструктурний механізм утворення стехіометричного магній хроміту через взаємодію наведених оксидних дефектних фаз.

2. Описано поверхневі явища, які відбуваються на межі розподілу фаз $\text{MgO} \mid \text{Mg}_A^{\times} \left[\text{Cr}_B^{\times}\right] \left(\text{O}_4^{\times}\right)_{\text{O}} \mid \text{Cr}_2\text{O}_3$.

3. Застосування квазіструктурної методики дає можливість обґрунтовано пояснити механізм одержання шпінельного магнієвого хроміту, що можна використати під час прогнозування його властивостей, зокрема, під час цілеспрямованого введення донорних та акцепторних домішок металоксидів.

Література

1. H. Nayak, D. Bhatta, *Thermochimica Acta*, 389 (1–2), 109 (2002).
2. M. Stefanescu, M. Barbu, T. Vlase, P. Barvinschi, L. Barbu-Tudoran, M. Stoia, *Thermochimica Acta*, 526 (1-2), 130 (2011).
3. K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M.A. Peña, A. Martínez-Arias, *Applied Catalysis A: General*, 375 (1), 101 (2010).
4. R. Michalsky, V.A. Peterson, P.H. Pfromm, *Thermochimica Acta*, 582, 10, (2014).
5. З.З. Зиман, *Основи структурної кристалографії* (ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, 2008).
6. Ф. Креггер, *Химия несовершенных кристаллов* (Мир, Москва, 1969).
7. С.С. Лисняк, *Неорганические материалы*, 28 (9), 1913 (1992).
8. Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев, *Введение в химию твердофазных материалов* (Наука, Москва, 2006).

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

Мислін Мар'яна Вікторівна – магістрант кафедри неорганічної та фізичної хімії.