

ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

УДК 544.022.384

Т.Р. Татарчук, І.П. Яремій, І.Ю. Старко

Механізм утворення шпінельного NiAl_2O_4 внаслідок поверхневих взаємодій у системі $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

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

Механізм утворення стехіометричного нікол(II) алюмінату NiAl_2O_4 шпінельної структури описано на основі антиструктурної моделі за рахунок взаємодії оксидних фаз NiO та Al_2O_3 . Кристаллоквазіхімічна модель базується на суперпозиції антиструктури основної матриці з домішковим кластером. Це дає можливість детально проаналізувати процес утворення дефектних фаз та твердих шпінельних розчинів. У дослідженні обговорено особливості кристалічної структури нікол(II) оксиду, алюміній(III) оксиду та нікол(II) алюмінату. Наведено опис квазіхімічних реакцій утворення домішкових кластерів на поверхні оксидних матриць: $(\text{Ni}_{1-\alpha}^\times \text{Al}_{2/3\alpha}^\bullet \text{V}_{1/3\alpha}'')_{\text{Ni}} \text{O}^\times$, $(\text{Ni}_{1-\beta}^\times \text{Al}_\beta^\bullet)_{\text{Ni}} (\text{O}^\times)_\text{O}$, $(\text{O}_{0,5\beta}^\bullet)_\text{O}$, $(\text{Al}_{2-2\delta}^\times \text{Ni}_{2\delta}^\bullet)_{\text{Al}} (\text{Ni}_\delta^{\bullet\bullet})_i (\text{O}_3^\times)_\text{O}$, $(\text{Al}_{2-2\gamma}^\times \text{Ni}_{2\gamma}^\bullet)_{\text{Al}} (\text{O}_{3-\gamma}^\times \text{V}_\gamma^{\bullet\bullet})_\text{O}$, взаємодія яких між собою призводить до утворення стехіометричного $\text{Ni}_\text{A}^\times [\text{Al}_2^\times]_\text{B} (\text{O}_4^\times)_\text{O}$. Процеси супроводжуються виникненням вакансій у підґратці Ніколу $(\text{V}_{1/3\alpha}'')_{\text{Ni}}$ або Оксигену $(\text{V}_\gamma^{\bullet\bullet})_\text{O}$ та вкоріненних атомів Оксигену $(\text{O}_{0,5\beta}^\bullet)_\text{O}$ або Ніколу $(\text{Ni}_\delta^{\bullet\bullet})_i$.

Ключові слова: шпінель, нікол(II) алюмінат, кристаллоквазіхімічна модель, дефект, алюміній оксид, нікол(II) оксид, антиструктура.

T.R. Tatarchuk, I.P. Yaremiy, I.Yu. Starko

The Mechanism of Spinel Formation NiAl_2O_4 Due to Surface Interactions in the System $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

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

The mechanism of formation of stoichiometric nickel(II) aluminate spinel NiAl_2O_4 structures described on the basis of antistructural model for the interaction of oxide phases NiO and Al_2O_3 . Crystalloquasi-chemical model based on antistructure superposition of basic matrix with doped cluster. This makes it possible to analyze in detail the formation of spinel defect phases and solid solutions. The study discussed particular crystal structure of nickel(II) oxide, aluminum(III) oxide and nickel(II) aluminate. The description quasichemical reactions of impurity clusters on the surface of the oxide matrix: $(\text{Ni}_{1-\alpha}^\times \text{Al}_{2/3\alpha}^\bullet \text{V}_{1/3\alpha}'')_{\text{Ni}} \text{O}^\times$, $(\text{Ni}_{1-\beta}^\times \text{Al}_\beta^\bullet)_{\text{Ni}} (\text{O}^\times)_\text{O}$, $(\text{O}_{0,5\beta}^\bullet)_\text{O}$, $(\text{Al}_{2-2\delta}^\times \text{Ni}_{2\delta}^\bullet)_{\text{Al}} (\text{Ni}_\delta^{\bullet\bullet})_i (\text{O}_3^\times)_\text{O}$, $(\text{Al}_{2-2\gamma}^\times \text{Ni}_{2\gamma}^\bullet)_{\text{Al}} (\text{O}_{3-\gamma}^\times \text{V}_\gamma^{\bullet\bullet})_\text{O}$, whose interaction with each other leading to the formation of stoichiometric $\text{Ni}_\text{A}^\times [\text{Al}_2^\times]_\text{B} (\text{O}_4^\times)_\text{O}$. Processes are accompanied by the appearance of vacancies in the sublattice nickel $(\text{V}_{1/3\alpha}'')_{\text{Ni}}$ or oxygen atoms $(\text{V}_\gamma^{\bullet\bullet})_\text{O}$ and implanted oxygen $(\text{O}_{0,5\beta}^\bullet)_\text{O}$ or nickel $(\text{Ni}_\delta^{\bullet\bullet})_i$.

Key words: spinel, nickel aluminate, crystalloquasi-chemical model, defect, aluminum oxide, nickel oxide, antistructure.

Стаття постуила до редакції 19.09.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

Нікол(II) алюмінат NiAl_2O_4 є представником класу шпінелей – матеріалів, які знаходять широке застосування в якості магнітних матеріалів, напівпровідників, каталізаторів різноманітних хімічних процесів, датчиків газу, пігментів, вогнетривів, складових компонентів пристроїв зберігання та перетворення енергії [1-15]. Це зумовлено їх високою термічною стабільністю, стійкістю до агресивних середовищ та хімічною інертністю [16]. Нікол(II) алюмінат широко використовується як керамічний матеріал, він має відмінну міцність і змочуваність металами за високої температури. Він має пористу структуру, тому його можна використовувати в якості керамічного каркасу для проникнення металів, що може бути застосовано як новий спосіб виготовлення металокерамічних композитів [17-20]. При цьому знання механізму формування шпінельної структури дозволяє передбачити присутність різного роду дефектів та спрогнозувати їх вплив на фізичні, хімічні та експлуатаційні властивості матеріалу. На сьогодні у літературі відсутні дані про механізм формування шпінельного нікол(II) алюмінату за участю дефектних металоксидних фаз.

I. Теоретична частина

Ідеальний кристал відображає точне стехіометричне співвідношення між його складовими, де кожен йон знаходиться у відповідному вузлі ґратки і кожен її вузол зайнятий відповідним йоном. Такий кристал може існувати тільки у рівноваговому стані за 0 К, оскільки за вищих температур йони мають достатньо енергії, щоб покинути свої вузли кристалічної ґратки, провокуючи утворення вакансій, дефектів вкорінення чи антиструктурних дефектів. Саме тому ідеальних кристалів ніколи не спостерігається, всі йонні кристали (а насправді й всі тверді речовини) містять деяку кількість власних точкових дефектів. Багато важливих властивостей йонних кристалів часто визначається дефектною структурою і, зокрема, властивостями точкових дефектів [21]. У даній статті на основі кристалоквазіхімічної моделі [22] описано механізм поверхневих взаємодій металоксидних фаз на межі $\text{NiO} | \text{Al}_2\text{O}_3$ з утворенням дефектних кластерів, які надалі формують кінцеву шпінельну структуру нікол(II) алюмінату. Твердофазна реакція між оксидами Ніколу(II) (рис. 1) та Алюмінію (рис. 2) описується рівнянням $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$ та передбачає спікання суміші металоксидів за високих температур.

У результаті утворюється шпінельна фаза алюмінату, структурний тип якого описується просторовою групою $F\bar{4}3m$. Проте в більшості випадків користуються спрощеним записом: $Fd\bar{3}m$ [23]. Елементарна чарунка шпінелі (рис. 3) складається із восьми формульних одиниць, які містять у

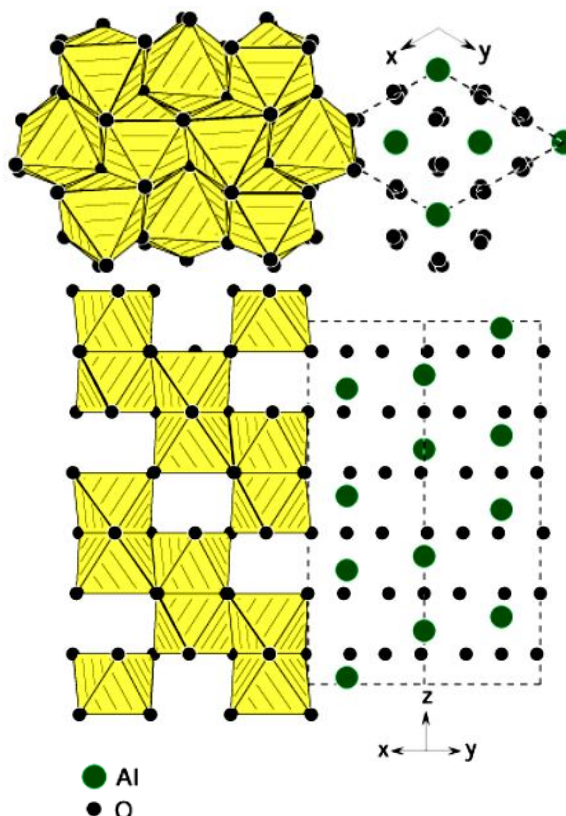


Рис. 1. Ромбоєдрична кристалічна структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (просторова група $R3c$). Пари сполучених по гранях октаєдрів проходять уздовж осі третього порядку. Видно двовимірні нескінченні шари конденсованих октаєдрів. Внизу показано проекцію такого шару вздовж напрямку $[110]$.

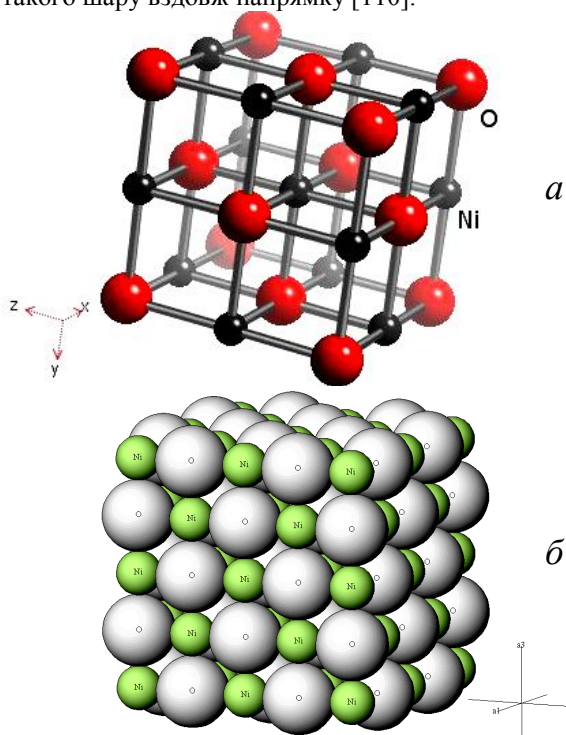


Рис. 2. Кубічна структура нікол(II) оксиду (структурний тип натрій хлориду): *a* – стерженькульова модель; *б* – щільноупакована структура ($\text{Ni-O-Ni} = 0,41684$ нм).

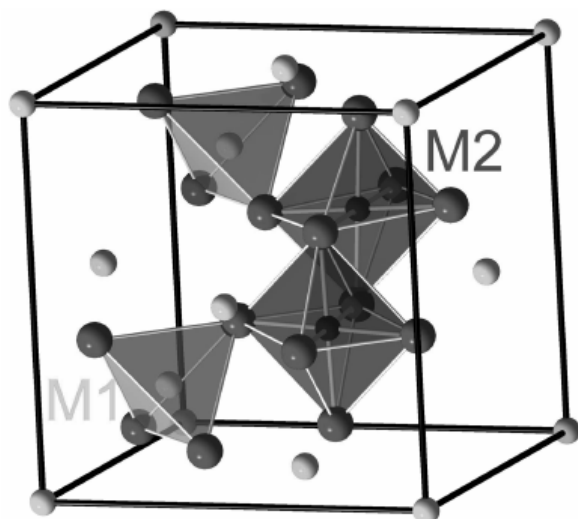


Рис. 3. Кристалічна структура шпінелі (Fd3m): великі (темні) кулі – аніони Оксигену, малі (сірі) кулі – це катіони в позиціях M1 з тетраедричною координацією; малі (темно-сірі) кулі – це катіони в позиціях M2 з октаедричною координацією.

цілому 56 атомів (32 аніони та 24 катіони), внаслідок чого параметр чарунки NiAl_2O_4 складає 0,8046 нм, об'єм елементарної чарунки 0,521 нм³ [24-25]. Структура є гранецентрованою кубічною.

II. Кристалоквазіхімічний механізм утворення нікол(II) алюмінату

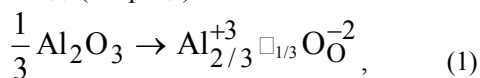
Кристалоквазіхімічна модель в хімії твердого тіла передбачає опис механізму формування шпінельної структури двома варіантами:

- механізм А (враховується стехіометрія за аніоном);
- механізм Б (враховується стехіометрія за катіоном).

В основі кристалоквазіхімії лежить суперпозиція антиструктури основної матриці з домішковим кластером. Це дає можливість детально проаналізувати процес утворення дефектних фаз та твердих шпінельних розчинів.

2.1. Реакції на поверхні NiO.

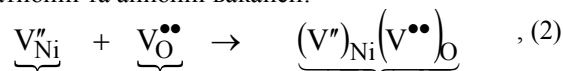
Механізм А. Розглядаючи процеси на поверхні нікол(II) оксиду, який виступатиме в даному випадку матрицею, слід записати взаємодію NiO з Al_2O_3 , який виступатиме кластером. Для дотримання стехіометрії за аніоном необхідно, щоб кількість атомів Оксигену в алюміній(III) оксиді (домішка) відповідала кількості атомів Оксигену в нікол(II) оксиді (матриця):



де \square – кристалохімічна вакансія у позиції Алюмінію.

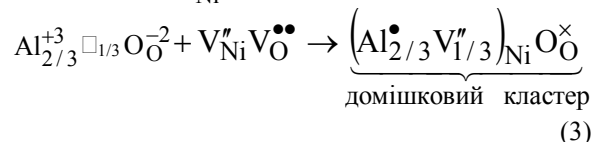
У якості матриці використовуємо антиструктуру нікол(II) оксиду, яка є протилежною до кристалічної структури NiO, тобто замість атомів

у вузлах кристалічної ґратки містяться відповідні катіонні та аніонні вакансії:

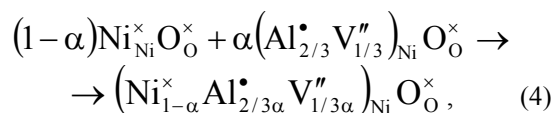


де V – вакансія; ' – негативний заряд; • – позитивний заряд.

Тоді, при резонансі антиструктури матриці зі стехіометричним за аніоном алюміній(III) оксидом, буде утворюватись кластер з катіонними вакансіями $(\text{V}^{\bullet})_{\text{Ni}}$:

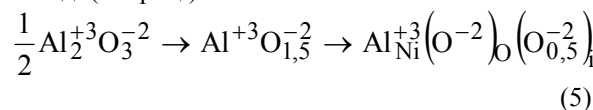


Дефектна фаза нікол(II) оксиду виникає на межі поділу NiO | Al_2O_3 шляхом взаємодії α моль домішкового кластеру і $(1-\alpha)$ моль матриці NiO:



де \times – ефективний нульовий заряд.

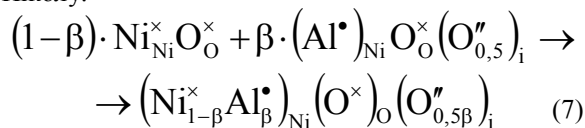
Механізм Б. Для отримання стехіометрії за катіоном (атомами металу), необхідно, щоби кількість атомів металу в алюміній оксиді (домішці) відповідала кількості атомів металу в нікол(II) оксиді (матриці):



Резонанс антиструктури матриці (NiO) зі стехіометричним за металом алюміній(III) оксидом (домішкою) дозволяє отримати домішковий кластер:

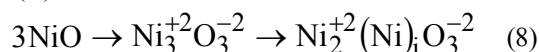


У результаті взаємодії β моль домішкового кластеру та $(1-\beta)$ моль матриці отримуємо дефектну фазу нікол(II) оксиду із вкоріненими атомами Оксигену та електронними дефектами у підґратці Ніколу:



2.2. Реакції на поверхні Al_2O_3 .

Механізм А. Стехіометричний за аніоном нікол(II) оксид матиме вигляд:



Таблиця 1

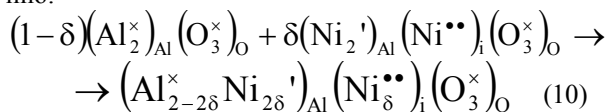
Поверхневі дефектні фази NiO та Al₂O₃

Матриця	Домішка	Кристалоквазіхімічний кластер (дефектна оксидна фаза)	
		Механізм А (стехіометрія за аніоном)	Механізм Б (стехіометрія за катіоном)
NiO	Al ₂ O ₃	$(\text{Ni}_{1-\alpha}^{\times} \text{Al}_{\frac{2}{3}\alpha}^{\bullet} \text{V}_{\frac{1}{3}\alpha}^{\prime\prime})_{\text{Ni}} \text{O}_{\text{O}}^{\times}$ (I)	$(\text{Ni}_{1-\beta}^{\times} \text{Al}_{\beta}^{\bullet})_{\text{Ni}} (\text{O}_{\text{O}}^{\times})_{\text{O}} (\text{O}_{0,5\beta}^{\prime\prime})_{\text{i}}$ (II)
Al ₂ O ₃	NiO	$(\text{Al}_{2-2\delta}^{\times} \text{Ni}_{2\delta}^{\prime})_{\text{Al}} (\text{Ni}_{\delta}^{\bullet\bullet})_{\text{i}} (\text{O}_{\text{O}}^{\times})_{\text{O}}$ (III)	$(\text{Al}_{2-2\gamma}^{\times} \text{Ni}_{2\gamma}^{\prime})_{\text{Al}} (\text{O}_{3-\gamma}^{\times} \text{V}_{\gamma}^{\bullet\bullet})_{\text{O}}$ (IV)

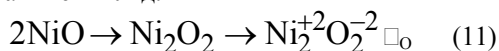
Внаслідок суперпозиції антиструктури матриці (Al₂O₃) і нікол(II) оксиду отримуємо домішковий кластер:



Взаємодія (1-δ) моль матриці (Al₂O₃) і δ моль домішкового кластеру отримуємо дефектну фазу алюміній оксиду із вкоріненими атомами Ніколу та електронними дефектами у підґратці Алюмінію:

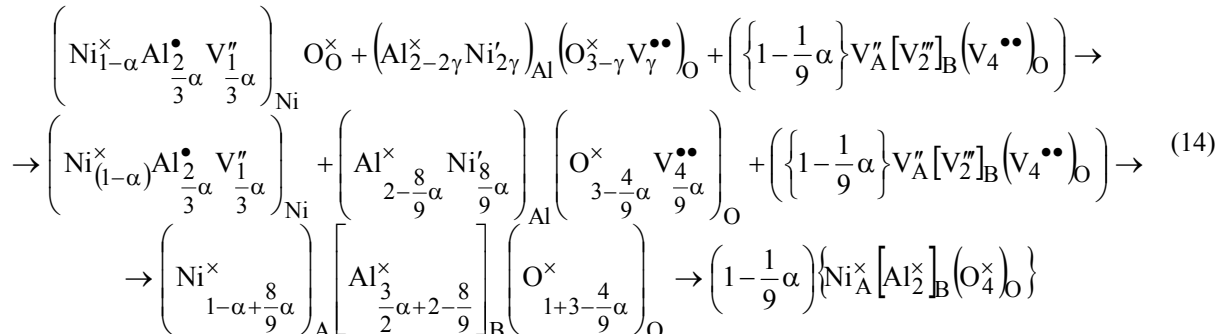


Механізм Б. Коли процеси відбуваються на поверхні алюміній(III) оксиду, то домішкою виступатиме NiO, а матрицею – Al₂O₃. Тоді антиструктура матриці запишеться як $(\text{V}_2^{\prime\prime\prime})_{\text{Al}} (\text{V}_3^{\bullet\bullet})_{\text{O}}$, а стехіометричний за катіоном (металом) нікол(II) оксид матиме вигляд:



Внаслідок резонансу одержимо кластер з катіонними вакансіями:

а) взаємодія кластерів (I) – (IV):

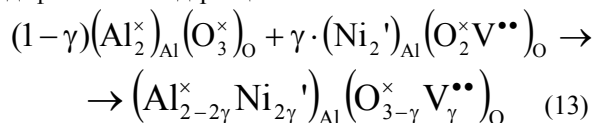


У (14) γ заміняємо на α з умови, що на один атом Ніколу у алюмініаті припадає два атоми Феруму, тоді:

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



При взаємодії (1-γ) моль матриці і γ моль кластеру одержимо дефектну фазу алюміній(III) оксиду із аніонними вакансіями та електронними дефектами в підґратці алюмінію:

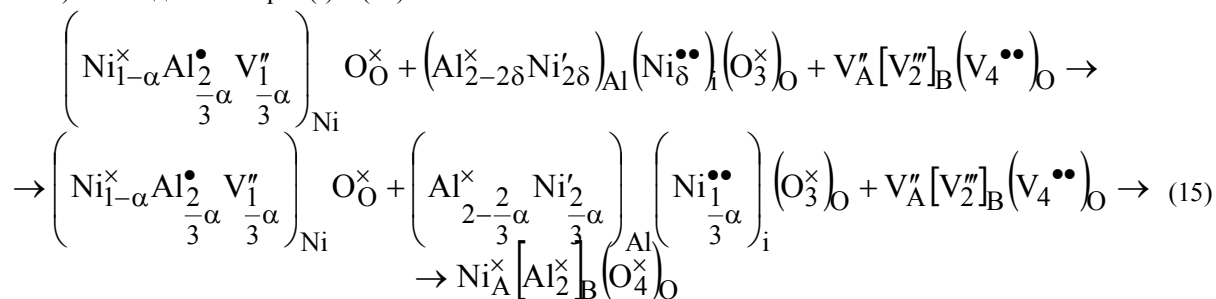


Отже, з використанням квазіструктурної методики спрогнозовано можливість утворення чотирьох дефектних металоксидних фаз на межі поділу NiO | Al₂O₃ (табл. 1), які міститимуть різного роду дефекти – катіонні та аніонні вакансії, вкорінені атоми Оксигену чи Ніколу.

2.3. Реакції утворення NiAl₂O₄.

Зрозуміло, що дефектні фази (I), (II), (III), (IV) є нестійкими і мають високу реакційну здатність, тому реакція між ними починається вже за низьких температур. Взаємодія дефектних оксидних фаз призводить до формування шпінельної стехіометричної структури нікол алюмінату NiAl₂O₄:

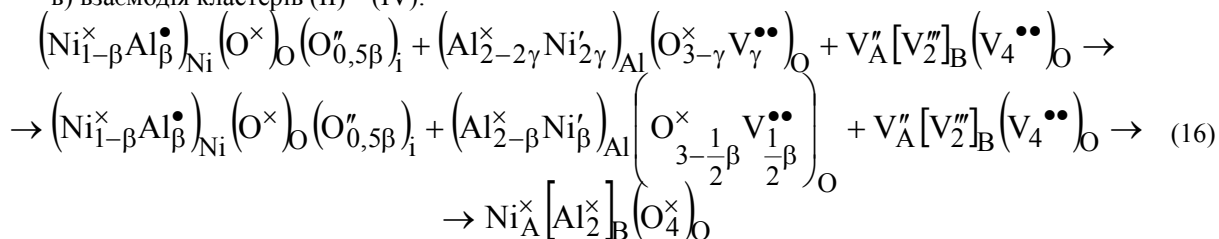
б) взаємодія кластерів (I) – (III):



У (15) δ заміняємо на α :

$$\delta = \frac{1}{3}\alpha$$

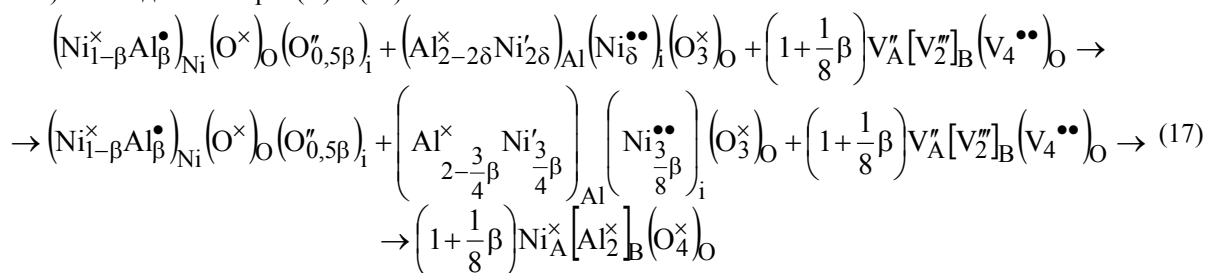
в) взаємодія кластерів (II) – (IV):



У (16) γ заміняємо на β :

$$1 - \beta + 2\gamma = \frac{1}{2}\beta = 1 - \gamma; \quad \gamma = \frac{1}{2}\beta$$

г) взаємодія кластерів (II) – (III):



У (17) γ заміняємо на β :

$$1 - \beta + 2\delta + \delta = \frac{1}{2}\beta + 1 - \delta; \quad \delta = \frac{3}{8}\beta$$

Отже, кристалоквазіхімічна модель дозволяє по-новому описати механізм утворення шпінельного нікол(II) алюмінату через взаємодію дефектних фаз металоксидів Ніколу та Алюмінію, які, сполучаючись між собою, утворюють стехіометричний $\text{Ni}_{\text{A}}^{\times} [\text{Al}_{\text{B}}^{\times}] (\text{O}_{\text{O}}^{\times})$.

Висновки

1. Запропоновано нову модель пояснення механізму утворення шпінельного NiAl_2O_4 із залу-

ченням дефектних фаз металоксидів Ніколу та Алюмінію.

2. Досліджено дефектний стан взаємодіючих фаз, тобто визначено природу дефектів, які в більшості випадків впливатимуть на властивості кристалічних неорганічних речовин.

3. Кристалоквазіхімічна модель дала змогу встановити природу активних центрів адсорбції, спрогнозувати технологію одержання речовин із заданою їх концентрацією.

Література

1. J.W. Kim, P.W. Shin, M.J. Leea and S.J. Lee, Journal of Ceramic Processing Research, 7 (2), 117 (2006).
2. S. Klemme, J.C. van Miltenbur, J. Chem. Thermodynamics, 41, 842 (2009).
3. B.E. Hill, S.T. Misture, Journal of the American Ceramic Society, 96 (11), 3603 (2013).

4. K.I. Lilova, K. Shih, C.-W. Pao, J.-F. Lee, A. Navrotsky, *Journal of the American Ceramic Society*, 95 (1), 423 (2012).
5. L. Smoláková, L. Čapek, Š. Botková, F. Kovanda, R. Bulánek, M. Pouzar, *Topics in Catalysis*, 54 (16-18), 1151 (2014).
6. M. Rotan, J. Tolchard, E. Rytter, M.-A. Einarsrud, T. Grande, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (12), 3412 (2009).
7. R.P.W.J. Struis, T.J. Schildhauer, I. Czekaj, M. Janousch, S.M.A. Biollaz, C. Ludwig, *Applied Catalysis A: General*, 362 (1-2), 121 (2009).
8. K. Shih, J.O. Leckie, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (1), 91 (2007).
9. M.A. Laguna-Bercero, M.L. Sanjuán, R.I. Merino, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19 (18), 186217 (2007).
10. S. Kurien, J. Mathew, S. Sebastian, S.N. Potty, K.C. George, *Materials Chemistry and Physics*, 98 (2-3), 470 (2006).
11. Reyes-Rojas, H.E. Esparza-Ponce, J. Reyes-Gasga, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (19), 4685 (2006).
12. I. Halevy, D. Dragoi, A.F. Yue, E.H. Arredondo, J. Hu, M.S. Somayazulu, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (44), 10511 (2002).
13. E. Ustundag, B. Clausen, M.A.M. Bourke, *Applied Physics Letters*, 76 (6), 694 (2000).
14. J. Bäckermann, K.D. Becker, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 206 (1-2), 31 (1998).
15. T. Yao, O. Imafuji, H. Jinno, *Journal of the American Ceramic Society*, 7 (2), (1991).
16. Y. He, K. Shih, *Ceramics International*, 38 (4), 312 (2012).
17. W.S. Chang, P. Shen, S. Chen, *Materials Science and Engineering: A*, 148 (1), 145 (1991).
18. N.J. Taylor, A.J. Pottebaum, V. Uz, R.M. Laine, *Advanced Functional Materials*, 24 (17), (2014).
19. L. Zhang, W. Li, J. Liu, C. Guo, Y. Wang, J. Zhang, *Fuel*, 88 (3), 511 (2009).
20. P. Priece, D. Kubička, L. Čapek, Z. Bastl, P. Ryšánek, *Applied Catalysis A: General*, 397 (1-2), 127 (2011).
21. J.H.J. Crawford, L.M. Slifkin, *Point Defects in Solids*, 1, (1972).
22. С.С. Лисняк, *Неорганические материалы*, 28 (9), 1913 (1992).
23. K.E. Sickafus, J.M. Willis, N.W. Grimes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 3279 (1999).
24. Y.S. Han, J.B. Li, X.S. Ning, B. Chi, *Journal of the American Ceramic Society*, 87 (7), 1347 (2004).
25. K. Ullrich, S. Locmelis, M. Binnewies, K.D. Becker, *Phase Transitions*, 76 (1-2), 103 (2003).

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

Яремій Іван Петрович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Старко Ірина Юрївна – студентка 4 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.