

УДК 548.4

Т.Р. Татарчук, І.П. Яремій, М.В. Мислін

Природа активних центрів на поверхні нестехіометричної магній-алюмінатної шпінелі

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

Запропоновано антиструктурний механізм утворення нестехіометричної магній-алюмінатної шпінелі шляхом взаємодії оксидних дефектних фаз. Описано поверхневі явища, які відбуваються на межі розподілу фаз $\text{MgO} | \text{MgAl}_2\text{O}_4 | \text{Al}_2\text{O}_3$. Передбачено природу поверхневих активних центрів: катйонних та аніонних вакансій, вкорінених атомів металів або Оксигену. Змодельовано процес отримання домішкових кластерів на поверхні матриць та їх взаємодію між собою з утворенням нестехіометричного магній алюмінату та дефектних оксидів магнію та алюмінію. Антиструктурне моделювання поверхневих взаємодій між дефектними фазами дозволяє спрогнозувати утворення відповідних точкових дефектів на межі поділу фаз $\text{MgO} | \text{MgAl}_2\text{O}_4 | \text{Al}_2\text{O}_3$ з точки зору кристалоквазіхімічного синтезу.

Ключові слова: магній алюмінат, шпінель, дефект, нестехіометрія, вакансія, антиструктурна модель.

T.R. Tatarchuk, I.P. Yaremiy, M.V. Myslin

The Nature of Active Centers on the Surface of Nonstoichiometric Magnesium Aluminate Spinel

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

An antystructural mechanism of nonstoichiometric magnesium aluminate spinel formation by reacting defective phases oxide was proposed. The surface phenomena that occur in the edge phase distribution $\text{MgO} | \text{MgAl}_2\text{O}_4 | \text{Al}_2\text{O}_3$ was described. There are superficial active centers: kation and anion vacancies, rooted atoms of metal or oxygen. The formation of impurity clusters on the surface of the matrix and their interaction with each other to form non-stoichiometric magnesium aluminate and defective oxide of magnesium and aluminum was proposed. Antystructural modeling of surface interactions between the defective phases correspond to predict the obtaining of point defects at the interfaces of phase $\text{MgO} | \text{MgAl}_2\text{O}_4 | \text{Al}_2\text{O}_3$.

Key words: magnesium aluminate, spinel, defect, nonstoichiometry, vacancy, antystructural model.

Стаття поступила до редакції 28.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Магній алюмінат MgAl_2O_4 шпінельної структури має дуже рідкісне поєднання надзвичайно цінних властивостей, що дозволяє використовувати його у різноманітних галузях [1-5]. Він має дуже високу міцність за підвищених та нормальних температур, у нього відсутній фазовий перехід до температури топлення 2408 К, через що його використовують як вогнетривкий матеріал. У той же час, він має низький коефіцієнт теплового розширення, низьку діелектричну проникність і високу хімічну інертність як у кислому, так і лужному середовищі. Матеріали на основі цієї шпінелі мають різноманітне застосування: як датчики воло-

гості, у стоматології, ядерній техніці, каталізатори, армуючі волокна, фотолюмінесцентні матеріали, керамічні пігменти тощо [1-5]. Проте властивості MgAl_2O_4 досить часто змінюються, якщо у результаті синтезу формується нестехіометрична шпінель, зумовлена надлишком одного із компонентів – MgO чи Al_2O_3 , при цьому на поверхні кристалічної ґратки шпінелі виникають додаткові активні центри адсорбції, які впливають на фізико-хімічні властивості синтезованого матеріалу.

На сьогодні у хімії твердого тіла для пояснення природи дефектів та їх впливу на фізико-хімічні властивості синтезованих речовин часто використовується кристалоквазіхімічна модель [6-11]. Вона має низку переваг, зокрема дозволяє спрог-

нозувати виникнення дефектів того чи іншого типу внаслідок введення донорних та акцепторних домішок у структуру металоксидів. Кристалоквазіхімічне моделювання поверхневих взаємодій, прогнозування властивостей і дослідження антиструктурних дефектів є актуальним завданням, оскільки дефекти сильно впливають на макроскопічні властивості сполук. А в багатьох випадках бажані властивості матеріалу виникають у результаті внутрішніх або зовнішніх (поверхневих) дефектів. Розуміння властивостей дефектів дозволяє цілеспрямовано створити потрібні матеріали і пристрої, які не можуть бути отримані із «досконалих» систем.

Тому, дана стаття присвячена розгляду можливих процесів поверхневих взаємодій металоксидів, які формують надалі шпінельну структуру, на прикладі системи $Al_2O_3 | MgAl_2O_4 | MgO$.

I. Діаграма стану системи $MgO - Al_2O_3$

У бінарній системі $MgO - Al_2O_3$ можливе утворення однієї шпінельної фази $MgAl_2O_4$ (рис. 1). З діаграми видно, що температура топлення магнезії 3073К та оксиду алюмінію 2293К. При молярному співвідношенні $MgO : Al_2O_3 = 50:50$ відбувається формування фази шпінелі. Шпінель є евтектичною сполукою, яка топиться конгурентно. Точка топлення шпінелі близько 2408 К. Шпінель ділить всю систему на дві незалежні евтектичні системи складу $MgO - MgAl_2O_4$ і $MgAl_2O_4 - Al_2O_3$ (рис. 1). Тобто, якщо взяти стехіометричну суміш MgO і Al_2O_3 , нагріти і повільно охолодити, то в евтектичній точці вона перетвориться у чисту шпінель. За температур вище 1300 К шпінельна фаза демонструє значну нестехіометрію: $MgAl_2O_4$ може містити або надлишок оксиду MgO , або надлишок оксиду Al_2O_3 . Тобто утворюється фаза з надлишком одного із оксидних компонентів.

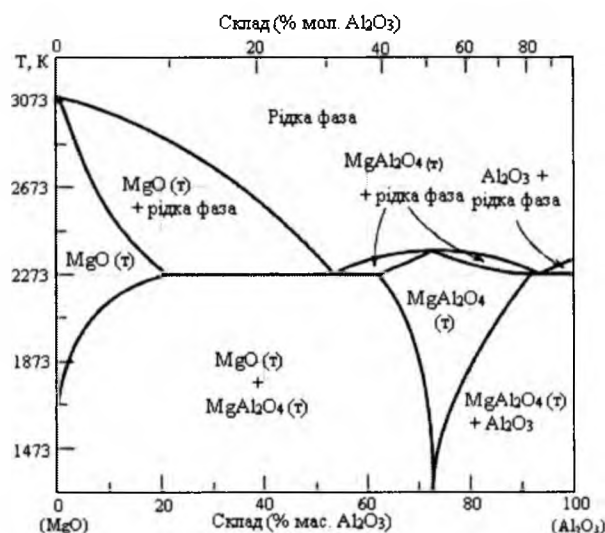


Рис. 1. Фазова діаграма системи $MgO - Al_2O_3$ [12].

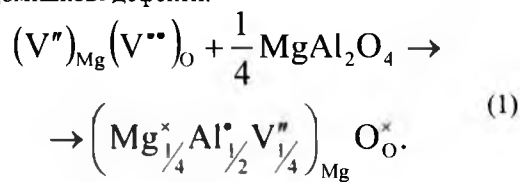
Для прогнозування природи дефектів у нестехіометричній шпінелі, яка формується на межі фаз $MgO - MgAl_2O_4$ та $Al_2O_3 - MgAl_2O_4$ зручно скористатися кристалоквазіхімічною моделлю [6]. У попередніх роботах [8, 10] описано квазіструктурний механізм утворення стехіометричного магній алюмінату. Надлишок одного із компонентів спричинить виникнення додаткових реакційних зон $MgO | MgAl_2O_4$ та $MgAl_2O_4 | Al_2O_3$, на яких і будуть відбуватися процеси дифузії іонів. При цьому домішкові атоми можуть розміщуватися у вільних йонних вакансіях, або ж входить у міжвузля ґратки, якщо ці атоми невеликі за розміром та їх розміщення у міжвузлях не надто сильно деформує кристалічну ґратку [13].

II. Дефектні домішкові кластери на поверхні MgO

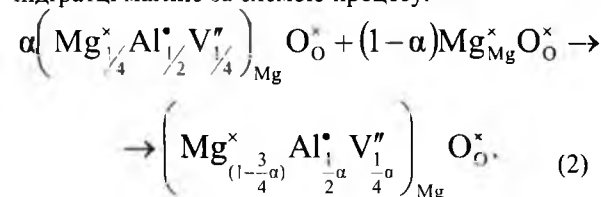
Під час розгляду поверхневих процесів дифузії іонів на поверхні магній оксиду матрицею виступатиме MgO , а $MgAl_2O_4$ – домішкою, тому магній алюмінат слід записати у вигляді структури матриці. Магній алюмінат можна перетворити у структуру матриці двома шляхами: перший – зберігається стехіометрія за Оксигеном, тобто в структурі магній оксиду будуть присутні катйонні вакансії (у підґратці магнію) або зберігається стехіометрія за металом (за катйоном), тобто надлишок Оксигену (дефекти вкорінення).

2.1. Стехіометрія за Оксигеном.

Теоретично необхідно взяти таку кількість домішки, щоб у ній була еквівалентна кількість Оксигену по відношенню до матриці. Під час взаємодії антиструктури матриці з домішкою утворюється кристалоквазіхімічний кластер, в якому виникають такі домішкові дефекти:

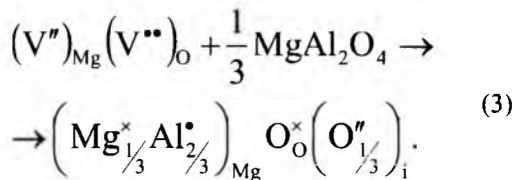


Далі відбувається взаємодія домішкового кластеру із поверхнею магній оксиду, внаслідок якої спостерігається утворення дефектів Al_{Mg}^+ і V_{Mg}'' у підґратці магнію за схемою процесу:

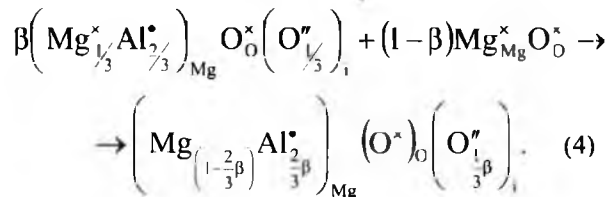


2.2. Стехіометрія за катйоном.

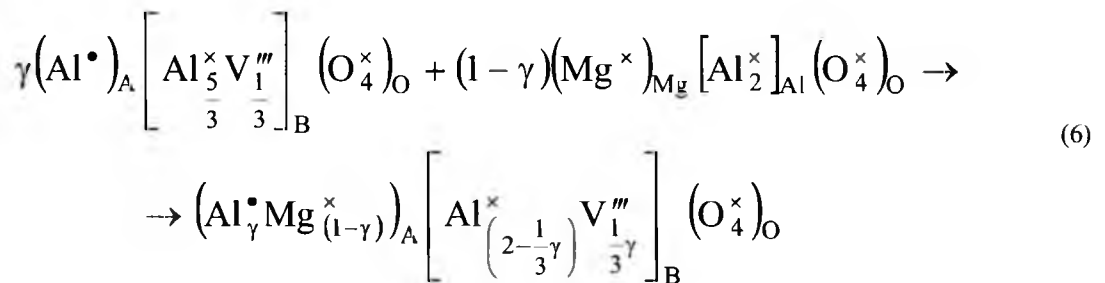
Необхідно взяти таку кількість домішки, щоби у ній була еквівалентна кількість металу до тієї, яка є у матриці. Під час взаємодії домішки з антиструктурою матриці також утворюється кристалоквазіхімічний кластер:



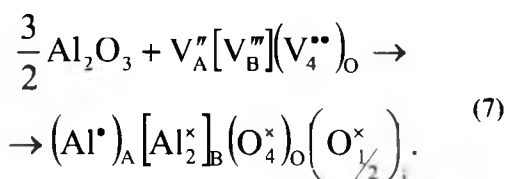
Взаємодія домішкового кластеру із поверхнею магній оксиду супроводжується утворенням антиструктурних дефектів: Al_{Mg}^{\bullet} у підгратці магнію і вкорінених йонів Оксигену O_i^{IV} :



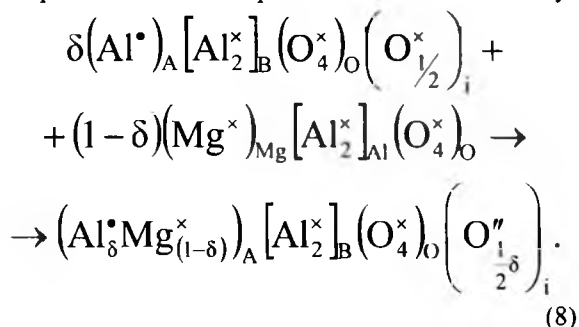
Як видно із рівняння (4), складовою шпінельної гратки є йони O^{\times} , тобто атоми Оксигену у міжвузлях, які, прагнучи набути завершеної електронної конфігурації, захоплюють електрони із гратки. В останній виникають дірки (h^{\bullet}) – атоми чи йони з дефіцитом електронів, тобто з надлишковим позитивним зарядом по відношенню до складових частин ідеальної гратки.



3.2. Стехіометрія за катйоном така:



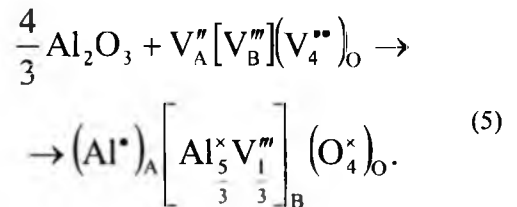
У цьому випадку утворюється домішковий кластер, який, взаємодіючи із матрицею, призводить до магній оксиду з домішковими дефектами в підгратці магнію та вкоріненими йонами Оксигену:



III. Дефектні домішкові кластери на поверхні магній алюмінату (домішка – Al_2O_3)

У даному випадку $MgAl_2O_4$ виступає матрицею, а Al_2O_3 – домішкою. При цьому кристалоквазіхімічний склад домішки визначається резонансом антиструктури шпінелі $V_A^{II} [V_B^{III}] (V_4^{IV})_O$ (де А і В – відповідно тетра- і октаедричні підгратки) із кристалохімічним складом алюмінію оксиду, перетвореного у структуру шпінелі.

3.1. Стехіометрія за Оксигеном така:

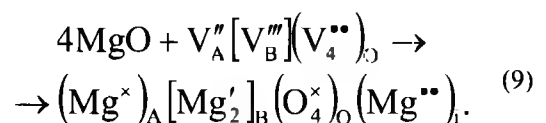


Під час взаємодії γ -молей домішкового кластеру (5) і $(1-\gamma)$ моль матриці утвориться нестехіометричний магній алюмінат із катйонними дефектами у підгратці магнію та вакансіями у підгратці алюмінію:

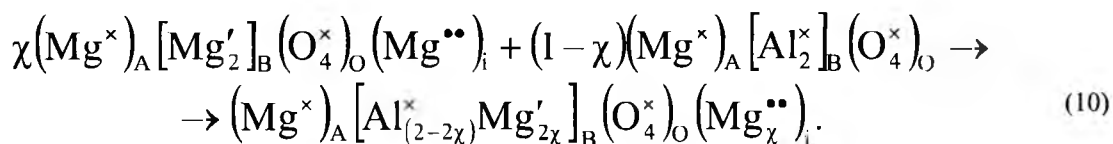
IV. Дефектні домішкові кластери на поверхні магній алюмінату (домішка – MgO)

4.1. Стехіометрія за Оксигеном.

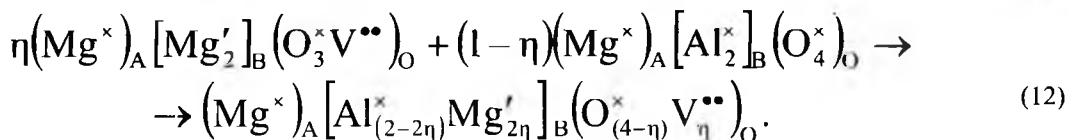
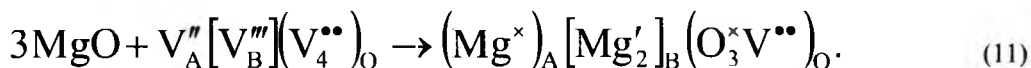
Внаслідок взаємодії еквівалентної кількості домішки з антиструктурою магній алюмінату утворюється кристалоквазіхімічний кластер (9):



Цей домішковий кластер під час взаємодії з матрицею утворює нестехіометричний магній алюмінат з наступними дефектами: Mg'_B в октаедричній підгратці та вкорінений магній Mg_i^{IV} за схемою процесу:



4.2. Стехіометрія за катйоном така:

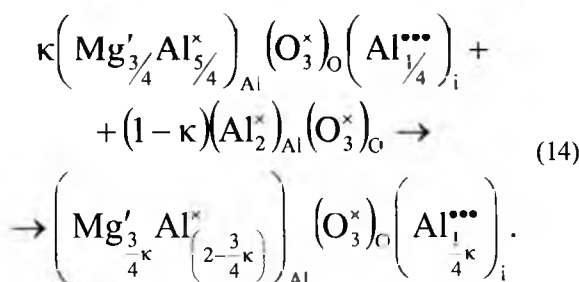
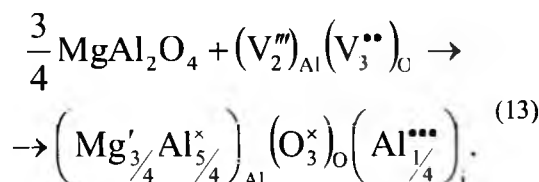


У результаті взаємодії матриці та кристалоквазіхімічного кластеру утворюється нестехіометричний магній алюмінат з аніонними вакансіями та йонами магнію в октаедричній підґратці.

V. Дефектні домішкові кластери на поверхні Al_2O_3

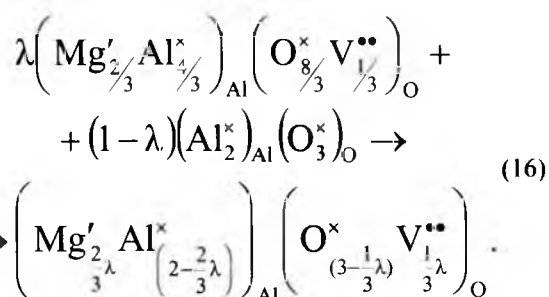
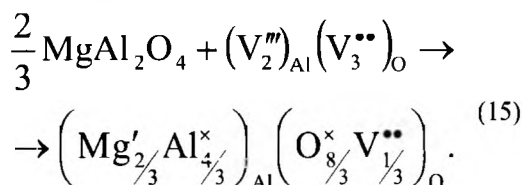
5.1. Стехіометрія за Оксигеном.

У цьому випадку Al_2O_3 буде виступати матрицею, а магній алюмінат – домішкою. Спостерігається надлишок металів Магнію і Алюмінію, але більш ймовірним є вкоріненням Al^{+3} , оскільки він менший, ніж Mg^{+2} (ефективні йонні радіуси Al^{+3} (к. ч. = 6) і Mg^{+2} (к. ч. = 4) відповідно становлять 0,053 нм і 0,057 нм) відповідно [14]:



У результаті взаємодії (κ) моль кристалоквазіхімічного кластеру та $(1-\kappa)$ моль матриці утворюється дефектний алюміній оксид з вкоріненням алюмінієм $\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ та Mg' у підґратці алюмінію.

5.2. Стехіометрія за катйоном така:



Під час взаємодії (λ) моль домішкового кластеру та $(1-\lambda)$ моль алюміній оксиду утворюється домішковий оксид з наступними дефектами: аніонні вакансії $\text{V}_O^{\bullet\bullet}$ та Mg'_{Al} у підґратці алюмінію.

Отже, на основі антиструктурної моделі розглянуто механізм утворення нестехіометричного магній алюмінату на межі дотику фаз $\text{MgO} | \text{MgAl}_2\text{O}_4 | \text{Al}_2\text{O}_3$ та природу поверхневих точкових дефектів, які наведено у табл. 1.

Таблиця 1
Типи дефектів у нестехіометричному магній алюмінаті

Матриця	Домішка	Стехіометрія за аніоном	Стехіометрія за катйоном
MgO	MgAl_2O_4	Al'_{Mg} та V''_{Mg}	Al'_{Mg} та O''_i
MgAl_2O_4	MgO	Mg'_{Al} та $\text{Mg}^{\bullet\bullet}_i$	Mg'_{Al} та $\text{V}^{\bullet\bullet}_O$
	Al_2O_3	Al'_{Mg} та V'''_{Al}	Al'_{Mg} та O''_i
Al_2O_3	MgAl_2O_4	$\text{Al}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ та Mg'_{Al}	Mg'_{Al} та $\text{V}^{\bullet\bullet}_O$

Таким чином, при цілеспрямованому введенні домішок у шпінель утворюються донорні та акцепторні дефекти кристалічної ґратки, що дозволяє передбачати властивості утворених шпінелей.

Зокрема, при відхиленні складу кристалу від стехіометричного спостерігається, як правило, збільшення електропровідності, адже дефекти нестехіометрії є джерелом вільних чи слабозв'язаних електронів.

Висновки

1. Вперше описано кристалоквазіструктурний механізм утворення нестехіометричного магній

алюмінату через взаємодію дефектних фаз оксидів із стехіометричним магній алюмінатом та встановлено природу домішкових дефектів.

2. Показано, що домішкові атоми займають вузли, які належать подібним до них основних атомів ґратки, тобто металічні атоми займають катйонні вузли, а атоми неметалу – аніонні. Разом з тим, домішкові атоми можуть входити і у міжвузля ґратки, не надто сильно спотворюючи кристалічну ґратку.

Література

1. S. Das, Preparation of magnesium aluminate spinel by auto combustion route using glycine as fuel and densification study with Cr_2O_3 addition, Thesis (National Institute of Technology, Rourkela, 2013).
2. S.T. Murphy, Atomistic simulation of defects and diffusion in oxides (London, 2009).
3. B. Schulz, M. Hoffmann, High Temperatures – High Pressures, 34, 203 (2002).
4. C.-J. Ting, H.-Y. Lu, Journal of the American Ceramic Society, 82 (4), 841 (1999).
5. A. Wajlera, H. Tomaszewska, Journal of the European Ceramic Society, 28, 2495 (2008).
6. С.С. Лисняк, Неорганические материалы, 28 (9), 1913 (1992).
7. Г.О. Сіренко, Т.Р. Татарчук, М.В. Мислін, Фізика і хімія твердого тіла, 15 (2), 348 (2014).
8. Т.Р. Татарчук, М.В. Мислін, І.Ю. Старко, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, Вип. XVII, 59 (2014).
9. Т.Р. Татарчук, М.В. Мислін, Математичні методи в хімії і біології, 2 (1), 81 (2014).
10. Т.Р. Татарчук, І.Ю. Старко, М.Р. Ляковська, М.В. Мислін, V Всеукраїнська конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2013» (Харків, 2013), с. 70.
11. М.В. Мислін, І.Ю. Старко, Т.Р. Татарчук, VI Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2014» (Харків, 2014), с. 67.
12. H. Hallstedt, J. Am. Ceram. Soc., 75, 1497 (1992).
13. Д. Третьяков, В.И. Пугтяев, Введение в химию твердофазных материалов (Москва, 2006).
14. R.D. Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751 (1976).

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.

Мислін Мар'яна Вікторівна – магістр, аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.