

Т.Р. Татарчук, Г.Д. Бойко, С.С. Лісняк, Д.В. Процький, Н.Б. Оринчук
**Кристалоквазіхімічне дослідження впливу домішок
на реакційну здатність гематиту**

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна*

В роботі досліджено вплив донорних (Li_2O , MgO) та акцепторних (TiO_2) домішок на природу та концентрацію дефектів в гематиті. Реакційна здатність Fe_2O_3 визначалася концентрацією іонів Fe^{+3} у водному розчині соляної кислоти. Встановлено, що незалежно від природи дефектів реакційна здатність інтеркальованих зразків вища порівняно із власною реакційною здатністю гематиту. Механізм дії домішок вперше обґрунтований на основі хімії напівпровідників з позицій заряджених локалізованих та нелокалізованих дефектів.

Ключові слова: гематит, активні центри, дефекти, кристалоквазіхімічний механізм, домішки.

Стаття постуила до редакції 15.04.2003; прийнята до друку 23.09.2003.

Відомо [1-3], що дефектність кристалічної решітки визначає властивості твердих тіл, тому створюючи дефекти можна створювати матеріали з наперед заданими властивостями. Використання кристалоквазіхімії [4], як методу дослідження, дає змогу оцінити природу та концентрацію дефектів як власних, так і домішкових, та спрогнозувати їх вплив на фізико-хімічні властивості сполук. Об'єктом даного дослідження є гематит, решітка якого з позицій кристалоквазіхімії записується $(\text{Fe}_2^x)_{\text{Fe}}(\text{O}_3^x)_o$. Залізо та кисень мають ефективний нульовий заряд (\times), тобто домішкові активні центри тут відсутні. Метою було створити дефекти в гематиті шляхом введення донорних та акцепторних домішок (Li_2O , MgO , TiO_2) та дослідити їх вплив на його реакційну здатність. Введення саме таких домішок пояснюється тим, що ступінь окислення заліза у гематиті +3, а для того щоб створити різні дефекти, слід вводити домішки, які мають більшу або меншу зарядність металу.

Зразки для досліджень готували із вихідних речовин: Fe_2O_3 ("ч.д.а."), Li_2CO_3 ("х.ч."), MgO ("х.ч."), TiO_2 ("х.ч.") у молярному співвідношенні гематит : домішка = 1 : 0,005 твердофазним синтезом при температурі 1173 К на протязі 4 год. в атмосфері повітря із наступним охолодженням разом з пічкою (для гомогенізації суміші використовували метод поступових розведень порошкоподібних речовин). Відсутність у зразків магнітних властивостей свідчить про утворення дефектного гематиту (шпінельні фази тут відсутні). Реакційну здатність чистого та легованого домішками гематиту досліджували шляхом неповного розчинення зразків у 18%-ному розчині

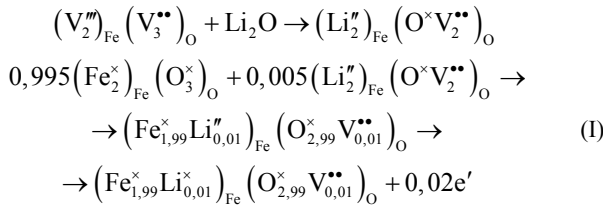
соляної кислоти з наступним застосуванням фотоколориметричного методу визначення іонів Fe^{3+} , які перейшли у розчин.

Відомо, що реакційна здатність залежить від природи і концентрації так званих активних центрів. Але, на жаль, на сьогодні мало що відомо, а деколи і зовсім нічого не відомо про активні центри. Дослідження дефектів фактично є основою розкриття природи активних центрів та механізму їх дії в гетерогенних процесах. Дефектами можуть бути іони або вакансії (катіонні, аніонні) з надлишковим позитивним чи негативним зарядом, який, в свою чергу, спричинений відповідно дірками h^* та електронами e' . Ми розглядаємо активні центри як дефекти з локалізованим зарядженим станом і одночасно розглядаємо наявність вільних h^* та e' . Чим більша кількість локалізованих дефектів, тим краща реакційна здатність речовини, яка в свою чергу поділяється на донорну (спричинену наявністю локалізованих електронів) та акцепторну (спричинена наявністю локалізованих дірок).

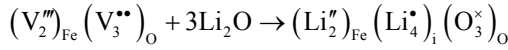
Зрозуміло, що концентрація дефектів будь-якої природи визначається кількістю молей домішок (кластеру). В даному дослідженні кількість домішки складала 0,005 моль, а для TiO_2 використовувались ще й 0,0025 та 0,01 моль. В усіх випадках гематит є основною речовиною – матрицею. Сума матриці та кластеру повинна становити 1 моль. Тому будемо здійснювати перерахунки відповідно до необхідної кількості кластеру.

Механізм введення Li_2O в гематит:

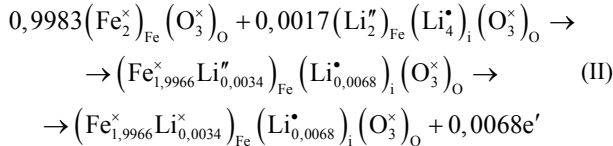
а) стехіометрія по металу:



б) стехіометрія по кисню:



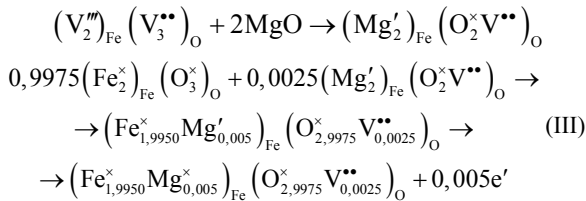
В цьому випадку із шести іонів літію два займуть вакансії в підрешітці заліза, а інші чотири будуть вкоріненими:



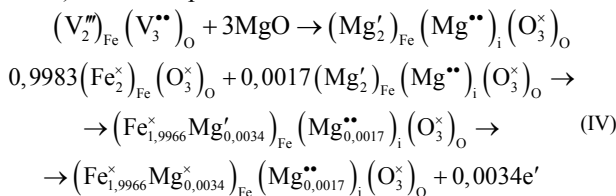
Із формул (I) та (II) видно, що Li_2O є донорною домішкою, енергетичний рівень оксиду літію знаходиться вище рівня Фермі, гематит стає напівпровідником n-типу (зона провідності).

Механізм введення MgO в гематит:

а) стехіометрія по металу:



б) стехіометрія по кисню:



MgO , аналогічно Li_2O , теж є донорною домішкою в гематиті, оскільки спричиняє в останньому провідність n-типу.

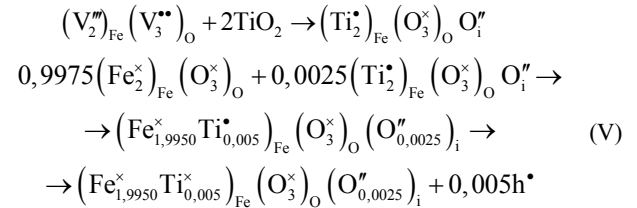
Механізм введення TiO_2 в гематит:

при використанні TiO_2 як домішки концентрацію його

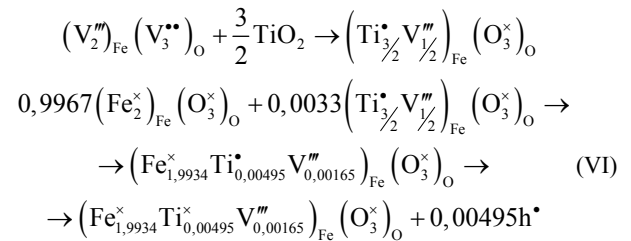
змінювали:

1) концентрація TiO_2 , як і у двох попередніх випадках, становить 0,005 моль.

а) стехіометрія по металу:



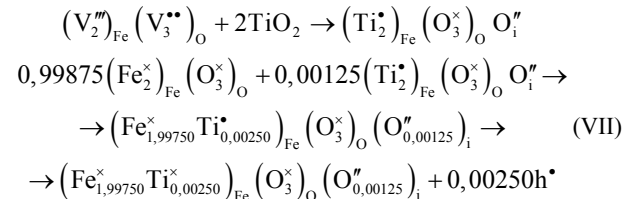
б) стехіометрія по кисню:



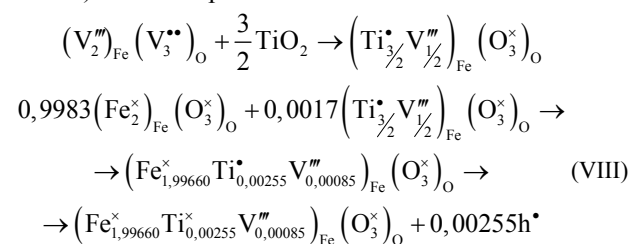
Із формул (V) та (VI) видно, що оксид титану є акцепторною домішкою, енергетичний рівень TiO_2 знаходиться нижче рівня Фермі, гематит стає напівпровідником n-типу (валентна зона), виникає діркова провідність.

2) концентрація TiO_2 становить 0,0025 моль (у 2 рази менше, ніж у попередньому випадку):

а) стехіометрія по металу:



б) стехіометрія по кисню:



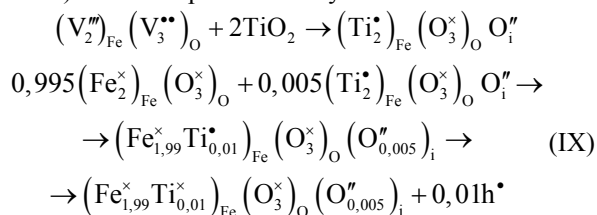
Таблиця 1.

Природа дефектів у гематиті при введенні в нього донорних та акцепторних домішок.

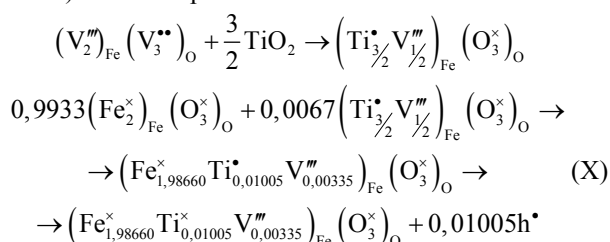
Домішка	Природа домішки	Кількість домішки, моль	Дефекти			
			Стехіометрія по металу		Стехіометрія по кисню	
Li_2O	донор	0,0050	$Li_{0,010}^n$	$V_{0,010}^{**}$	$Li_{0,0034}^n$	$(Li_{0,0068}^i)_i$
MgO	донор	0,0050	$Mg_{0,005}^n$	$V_{0,0025}^{**}$	$Mg_{0,0034}^n$	$(Mg_{0,0017}^{**})_i$
TiO_2	акцептор	0,0025	$Ti_{0,0025}^i$	$(O_{0,00125}^i)_i$	$Ti_{0,00255}^i$	$V_{0,00085}^m$
		0,0050	$Ti_{0,005}^i$	$(O_{0,0025}^i)_i$	$Ti_{0,00495}^i$	$V_{0,00165}^m$
		0,0100	$Ti_{0,010}^i$	$(O_{0,005}^i)_i$	$Ti_{0,01005}^i$	$V_{0,00335}^m$

3) концентрація TiO_2 становить 0,01 моль (у 4 рази більше, ніж у попередньому випадку):

а) стехіометрія по металу:

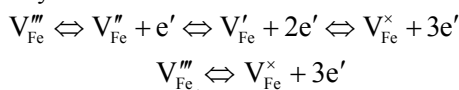


б) стехіометрія по кисню:

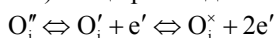


Утворені дефекти (у випадку стехіометрії по металу та кисню) можна згрупувати у таблицю.

Як видно з таблиці 1 збільшення концентрації TiO_2 призводить до збільшення концентрації катіонних вакансій V_{Fe}^m в підрешітці заліза, що в свою чергу прискорює електролітичну дисоціацію зарядженого дефекту:



Така дисоціація спричиняє збільшення нелокалізованих електронів, а отже, зменшення розчинності легованого оксидом титану гематиту. Це пояснюється тим, що при розчиненні в кислоті протони водню H^+ будуть адсорбуватися на локалізованих електронах, які є активними центрами. Збільшення ж мольного вмісту TiO_2 в гематиті призводить до збільшення кількості нелокалізованих електронів, які не будуть виступати активними центрами, а отже, і до зниження реакційної здатності інтеркальованого гематиту. Дане пояснення повністю підтверджується експериментальними даними (табл. 2). Якщо розглядати вкоріненний кисень, то:

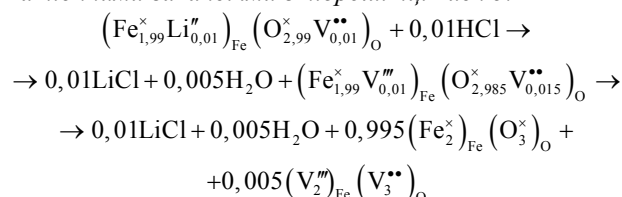


Оскільки кисень є акцептором електронів, для нього буде стійким стан з надлишковим негативним зарядом, тому рівновага дисоціації буде зсунута вліво.

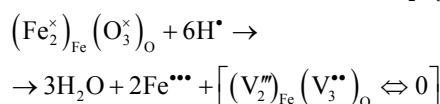
Із кристалоквазіхімічних формул отриманих дефектних гематитів бачимо, що домішки оксидів літію та магнію є донорними домішками, а оксиду

титану – акцепторною домішкою. Це видно по дефектах, утворення яких вони спричиняють у структурі гематиту. Донорні домішки (Li_2O , MgO) призводять до появи металу з надлишковим негативним зарядом у підрешітці заліза та вакансій в підрешітці кисню (у випадку стехіометрії по металу) або вкоріненого металу (у випадку стехіометрії по кисню). Акцепторні домішки (TiO_2) спричиняють появу металу з надлишковим позитивним зарядом у підрешітці заліза та вкоріненого кисню (у випадку стехіометрії по металу) або аніонних вакансій у підрешітці кисню (у випадку стехіометрії по кисню). За допомогою кристалоквазіхімії пояснено механізми розчинення інтеркальованих гематитів у соляній кислоті.

а) розчинення дефектного гематиту із катіонними вакансіями в підрешітці кисню:

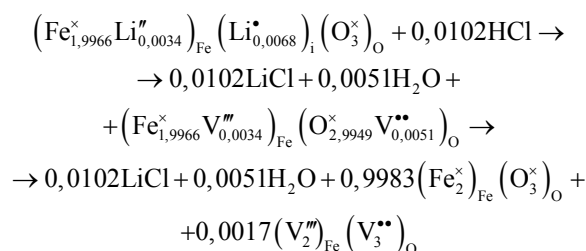


Після того, як літій перейшов в розчин, залишивши вакансії, в кислоті розчинятиметься Fe_2O_3 :



В дефектній структурі іони водню адсорбуються на іонах літію, відновлюються і взаємодіють з киснем гематиту, утворюючи при цьому аніонні вакансії і воду. Початкове розчинення гематиту із дефектною структурою призводить до утворення антиструктури $(V_2^m)_{Fe} (V_3^{**})_O$, подальше – до руйнування кристалічної решітки і переходу заліза у розчин.

б) розчинення дефектного гематиту із вкоріненним літієм:

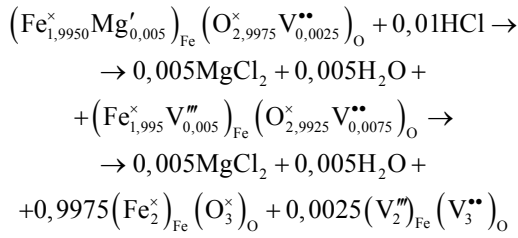


Таблиця 2.

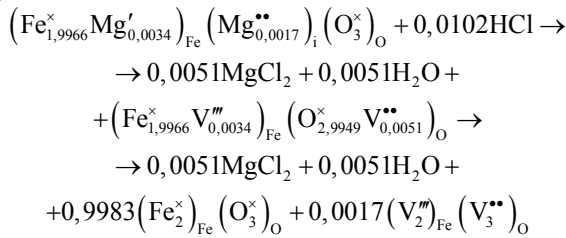
Фотоколориметричне визначення вмісту катіонів Fe^{3+} при розчиненні зразків гематиту в HCl .

Зразок	Концентрація домішки, моль	Вміст Fe^{3+} , мг/л
Fe_2O_3 (без домішки)	—	190,9
Fe_2O_3 (Li_2O)	0,0050	225,6
Fe_2O_3 (MgO)	0,0050	306,6
Fe_2O_3 (TiO_2)	0,0025	225,6
	0,0050	214,0
	0,0100	144,6

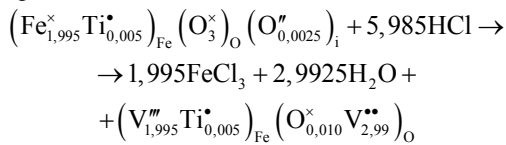
в) розчинення дефектного магнезівого гематиту з вакансіями в підрешітці кисню:



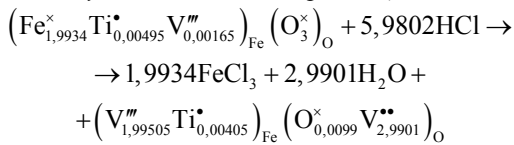
г) механізм розчинення дефектного гематиту із вкоріненим магнієм:



д) розчинення дефектного титанового гематиту із вкоріненим оксигеном:



е) механізм розчинення дефектного титанового гематиту з вакансіями в підрешітці заліза:



З даного механізму реакції видно, що титан не виходить із решітки гематиту до повного розчинення заліза, оскільки TiO_2 не розчиняється в HCl . Цим і пояснюється значне сповільнення реакції розчинення дефектного оксиду титану.

Таким чином, в роботі експериментально досліджувалася реакційна здатність зразків гематиту, інтеркальованих донорними (Li_2O , MgO) та акцепторними (TiO_2) домішками. Реакційна здатність визначалася концентрацією Fe^{+3} у водному розчині соляної кислоти. Встановлено, що незалежно від природи дефектів реакційна здатність інтеркальованих зразків вища порівняно із власною реакційною здатністю. Найбільшу прискорюючу дію має оксид магнію. Механізм дії домішок вперше обґрунтований на основі хімії напівпровідників з позицій заряджених локалізованих та нелокалізованих дефектів.

Лісняк С.С. – доктор хімічних наук, професор кафедри біоорганічної хімії, член наукової ради з проблеми “Неорганічна хімія”;

Татарчук Т.Р. – аспірант кафедри біоорганічної хімії;

Бойко Г.Д. – аспірант кафедри біоорганічної хімії;

Процький Д.В. – студент 4 курсу спеціальності „Хімія”;

Оринчук Н.Б. – магістр кафедри біоорганічної хімії.

[1] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. М., Мир, 654 с. (1969).

[2] Н. Оринчук, С. Лісняк. Кристалоквазіхімічні дослідження дефектів гематиту при введенні домішок оксиду магнію та вивчення механізму реакції розчинення дефектного оксиду заліза в кислоті // *Вісник Прикарпатського університету. Серія хімія*, **3**, сс. 15-20 (2002).

[3] Е.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*. М., Высшая школа, 655 с. (1973).

[4] С.С. Лісняк. Кристаллоквазіхімічная модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **28**(9), сс. 1913-1917 (1992).

T. Tatarchuk, G. Boyko, S. Lisnyak, D. Protskiy, N. Orynychuk

Crystalquasichemical Investigation of Influence of Admixtures on Reactionary Ability of Hematite

Vasyl Stefanyk Precarpathian University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

In the article the influence of donor (Li_2O , MgO) and acceptor (TiO_2) impurity on the nature and concentration of defects in hematite is explored. Reactionary ability Fe_2O_3 was determined by concentration of ions Fe^{+3} in water solution of salt acid. It is set, that regardless of nature of defects reactionary power of intercalating exemplars, higher it is comparatively with own reactionary power of hematite. The mechanism of action of admixtures is first grounded on the basis of chemistry of semiconductors from positions of the charged localized and nonlocalized defects.