

УДК 535.3

С.С. Лісняк, А.В. Бітнєва, В.О. Коцюбинський, І.П. Яремій, Г.В. Мухін

## Кристалоквазіхімічний механізм адсорбції з газоподібного та рідкого середовища поверхнею твердих тіл типу шпінелі і гранату

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

В роботі розглянуто кристалоквазіхімічний механізм адсорбції газів-донорів, газів-акцепторів, іонів водню  $H^+$  та іонів гідроксиду  $OH^-$  поверхнею твердих тіл типу шпінелі та гранату. Запропоновано теоретичну модель утворення поверхневих активних центрів адсорбції та їх залежності від зарядового стану активуючих катіонів.

**Ключові слова:** кристалоквазіхімічний механізм, гранат, шпінель, адсорбція, кристалоквазіхімія, антиструктура, дефекти.

*Стаття поступила до редакції 4.05.2001; прийнята до друку 21.06.2001*

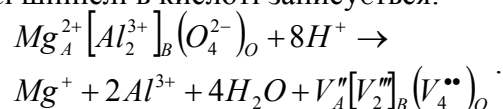
Існує велика кількість робіт по адсорбції з газової фази та з розчинів [1–6], але механізм цих процесів не з'ясовано. Більш того, значна частина цих робіт застаріла й не відповідає вимогам сучасної науки. Особливо це стосується природи так званих активних центрів на поверхні твердих тіл. Дослідження механізму адсорбції має велике практичне значення у зв'язку з розробкою високоефективних енерго- та ресурсозберігаючих гнучких технологій в гетерогенних системах тверде тіло–газ, тверде тіло–рідина (окислювально-відновні процеси в процесі синтезу та термообробки плівкових матеріалів, каталіз, реакції розчинення в кислотах і лугах) [7–11].

Метою даної роботи є застосування принципово нового теоретичного підходу до встановлення механізму адсорбції з газоподібного та рідкого середовища на прикладі металоксидів типу шпінелі та гранату. Особлива увага приділяється виявленню природи активних центрів і прогнозуванню процесів адсорбції.

У залежності від розподілу катіонів по

підрешітках шпінелі, ці сполуки змінюють ступінь оберненості від нуля до одиниці, тобто  $0 \leq \lambda \leq 1$ . Якщо  $\lambda=0$ , то шпінель називають нормальною, а при  $\lambda=1$  шпінель буде оберненою;  $\lambda$  може мати й проміжні значення.

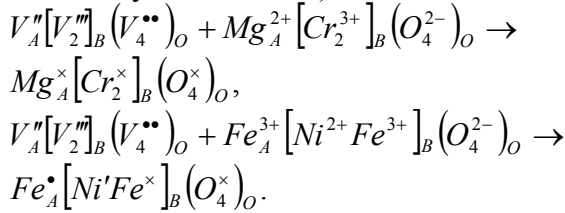
У методі кристалоквазіхімії [12,13] здійснюється резонанс антиструктури нормальної шпінелі з кристалохімічною формулою шпінелі із будь-якою ступінню оберненості. Антиструктура виводиться з благородної шпінелі  $MgAl_2O_4$ , кристалохімічна формула якої  $Mg_A^{2+} [Al_2^3+]_B (O_4^{2-})_O$ , де  $A, B, O$  – відповідно тетраедрична, октаедрична позиції та позиції кисню. Початкова стадія розчинення цієї шпінелі в кислоті записується:



Катіони магнію та алюмінію переходять у розчин, аніони кисню взаємодіють з  $H^+$  з утворенням води. Таким чином іони звільняють відповідні позиції, утворюючи вакансії (V). Катіонні вакансії оточені

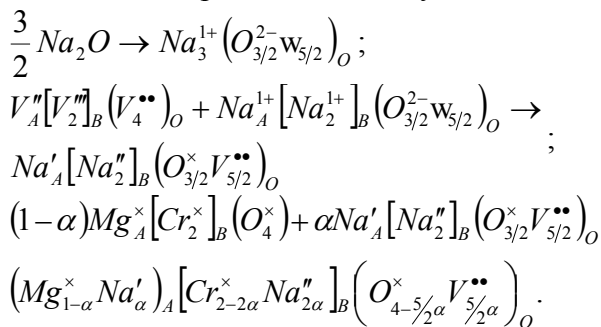
киснем (тетраedr, октаedr) і мають відповідний надлишок негативного заряду; два штрихи відповідають заряду мінус два, три – мінус три. Вакансія кисню має позитивне оточення катіонів металу і надлишок позитивного заряду; дві крапки відповідають заряду два плюс.

Результатом резонансу будуть кристалоквазіхімічні формули; розглянемо це на прикладі  $MgCr_2O_4$  та  $NiFe_2O_4$  ( $\lambda$  відповідно нуль і одиниця):



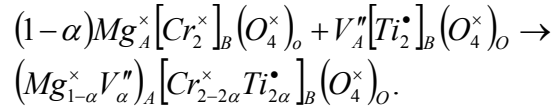
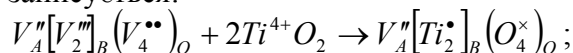
На оберненій шпінелі (ферит нікелю) визначені активні центри адсорбції; газидонори (відновники), такі як  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ , будуть адсорбуватися на тетраедричному залізі  $Fe_A^{\bullet}$ , газидоакцептори ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $Cl_2$ ) адсорбуються на активних центрах  $Ni'_B$  (октаедричний нікель). Таким чином обернена або частково обернена шпінель утворює відповідні центри адсорбції.

Введення домішок у нормальну шпінель створює активні центри. Розглянемо два випадки; активацію будемо проводити катіонами меншої і більшої зарядності, ніж катіони в шпінелі, наприклад,  $Na_2O$  та  $TiO_2$ . Оксид натрію формально записуємо у вигляді стехіометричної по металу шпінелі:



Адсорбція газів-відновників буде здійснюватися на аніонних вакансіях, а газидокисники адсорбуються в першу чергу на октаедричних донорних центрах натрію.

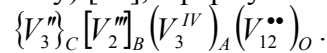
Аналогічно введення  $TiO_2$  в шпінель записується:



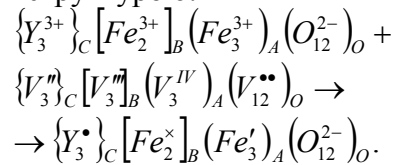
Титан володіє високою спорідненістю до октаедричних позицій; він є активним центром адсорбції газів-донорів, тетраедричні катіонні вакансії  $V_A'$  будуть адсорбувати газидоакцептори. Порівнюючи хроміти з домішками, побачимо, що при однакових  $\alpha$  натрій більше впливає на адсорбційну здатність.

У кислих розчинах іони водню  $H^+$  будуть адсорбувати на  $Ni'_B$ , в хромітах на  $Na''_B$ ,  $Na'_B$ , а також на тетраедричних катіонних вакансіях  $V_A'$ . Що стосується лужних розчинів, то іони гідроксиду  $OH^-$  адсорбують на тетраедричному залізі  $Fe_A^{\bullet}$  у фериті нікелю; у хромітах, відповідно, на аніонних вакансіях  $V_O^{\bullet\bullet}$  і на  $Ti_B^{\bullet}$ .

Антиструктура гранату виводиться з найбільш стійкого напівблагородного мінералу пиропу  $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$  (група гранату) [14], і формула її буде:



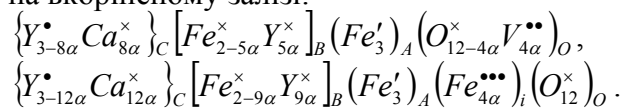
У цій формулі  $A$ ,  $B$ ,  $O$  – ті ж самі позиції, що й у шпінелі; позиція  $C$  – додекаедрична позиція з координаційним числом 8. Розглянемо суперпозицію на прикладі залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) з антиструктурою:



Ця формула є кристалоквазіхімічною формулою ЗІГ, яка надає нову інформацію про адсорбцію газів та іонів водню  $H^+$  і гідроксиду  $OH^-$ . Газидонори, а також гідроксидові групи  $OH^-$  будуть адсорбуватися на додекаедричних ітрієвих позиціях; газидокислювачі та іони водню  $H^+$  адсорбуються на донорних тетраедричних центрах заліза.

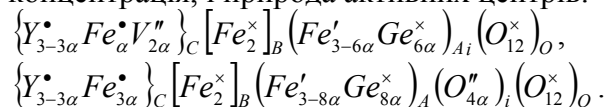
В роботі [15] було розглянуто нестехіометричні гранати з надлишком кальцію або германію, які змінюють природу активних центрів адсорбції. Якщо вводити в гранат кальцій, то виникають акцепторні центри на аніонних вакансіях та

на вкоріненому залізі:



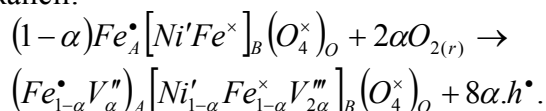
При цьому, як видно, природа й концентрація донорних центрів не змінюється.

Якщо вводити германій, то змінюється і концентрація, і природа активних центрів:



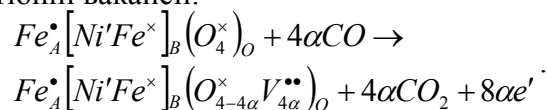
Експериментально кристалоквазіхімічний механізм природи і концентрації активних центрів доведено для сполук типу шпінелей [12,13,16]. Що стосується гранатів, то тут кристалоквазіхімічна модель використана з метою прогнозування властивостей і процесів.

Так, нами експериментально доведено, що штучно створені активні центри на нікелевому фериті [16], впливають на його каталітичні властивості в реакції окислення чадного газу. Кисень адсорбується на донорних октаедричних центрах  $Ni'_B$ , займає в решітці позиції кисню, спотворюючи таким чином катіонні вакансії:

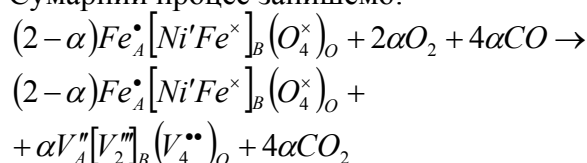


Чадний газ, як донор, адсорбується на тетраедричних активних центрах  $Fe_A^{\bullet}$ , взаємодіє з киснем шпінелі, утворюючи

катіонні вакансії:



Сумарний процес запишемо:



Каталіз відбувається за рахунок адсорбції газів, виникнення дефектних структур, які за рахунок анігіляції антиструктури та анігіляції дірка–електрон переходять у початковий стан, що повністю узгоджується з теорією каталізаторів.

Таким чином в роботі вперше розглянуто кристалоквазіхімічний механізм адсорбції газів-донорів, газів-акцепторів, іонів водню  $H^+$  та іонів гідроксилу  $OH$  поверхнею твердих тіл типу шпінелі та гранату. Встановлено природу активних центрів адсорбції, спрогнозовано технологію одержання речовин із заданою природою та концентрацією даних центрів. Кристалоквазіхімічний механізм може бути застосований для будь-яких металоксидів при розробці енерго- та ресурсозберігаючих гнучких технологій в гетерогенних системах тверде тіло–газ, тверде тіло–рідина.

- [1] Борисов С.Ф. и др. *Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел*. Наука, М. (1988).
- [2] Товбин Ю.К. *Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело*. Наука, М. (1989).
- [3] Фистуль В.И. *Физика и химия твердого тела*. Металлургия, М. (1995).
- [4] Вудраф Д., Денчар Т. *Современные методы исследования поверхности*. Мир, М. 568с. (1989).
- [5] Нефедов В.И., Черепин В.Т. *Физические методы исследования поверхности твердых тел*. Наука, М. 295с. (1983).
- [6] Моррисон С. *Химическая физика поверхности твердого тела*. Мир, М. 488с. (1980).
- [7] Борсков Г.К. *Гетерогенный катализ*. Наука, М. (1986).
- [8] Шутько А.П. и др. Исследование сорбционной способности синтетического магнетита. // *Экотехнологии и ресурсосбережение*, **3**, сс. 71–76 (1994).
- [9] Радовенчик В.М. и др. Извлечение изотопов  $Sc^{137}$  из водных растворов ферритным методом. // *Экотехнологии и ресурсосбережение*, **2**, сс.60–62 (1998).
- [10] Состояние и перспективы каталитической очистки газовых выбросов. / Авт. коллектив Трусова Е.А., Цодиков М.В., Сливинский Е.В., Марин В.П. // *Нефтехимия*, **35**(1), сс.324 (1995).
- [11] Карабасов Ю.С., Чижикова В.М. *Физико-химия восстановления железа из оксидов*. Металлургия, М. 200 с. (1986).

- [12] Лісняк С.С. Кристаллоквазіхімічна модель дослідження в хімії твердого тіла. // *Неорганічні матеріали.*, **28**(9), с.1913–1917 (1992).
- [13] Лісняк С.С. *Кристаллоквазіхімічний механізм високотемпературних превращень на шпинелітних сполученнях*: Дис. докт. хім. наук в формі научн. докл. Львів, 72с.(1993).
- [14] Бетехтін А.Г. *Курс мінералогії*. Госгеолтехиздат, М. 539с. (1961).
- [15] Федорів В.Д. та ін. Дослідження розподілу елементів по товщині ферит-гранатової плівки. // *Вісник Прикарпатського університету. Фізика і хімія твердих тіл.* **2**, сс.59-63 (1994).
- [16] Копаєв А.В., Лісняк С.С., Немьї С.М. и др. Исследование каталитических свойств никелевого феррита на реакции окисления угарного газа. // *Сб. материалов второй междунар. конф. Благородные и редкие металлы: Ч.III*, Донецк, с.64–65. (1997).

S.S. Lisniak, A.V. Bitneva, V.O. Kotsubunskiy, I.P. Yaremiy, G.V. Muhin

### **Crystalloquasichemical Mechanism of Adsorbtion From the Solutions and Gas on the Surface of Solid Like Spinel and Garnet**

*Vasyl Stefanyk Precarpatian University,  
57 Shevchenko Str, Ivano-Frankivsk, Ukraine*

In the article the crystalloquasichemical mechanism of adsorbtion from the solutions and gas on the surface of solid like spinel and garnet has been studied. The theoretical model of surfaced active centres of adsorbtion and their dependent from charge state of cation has been proposed.