

Анализ структурных механизмов образования низкосимметричных фаз шпинели

И.В. Иванова

Акционерное общество «Особое конструкторско-технологическое бюро «Орион»

Аннотация: Проанализирована возможность образования определенной совокупности разупорядоченных и частично упорядоченных фаз твердых растворов со структурами дефектной шпинели. Теоретически определены составы и симметрия структур упорядоченных фаз и характер изменения остаточной разупорядоченности в зависимости от степени отклонения от стехиометрии структурного типа нормальной шпинели.

Ключевые слова: структурно-фазовая разупорядоченность, твердые растворы, шпинелеподобные фазы, рутилоподобные фазы, покрытия.

Механизмы образования разупорядоченных фаз шпинели. Переходы в низкосимметричные разупорядоченные фазы шпинелей могут быть инициированы определенными неприводимыми представлениями (НП) группы $Fd\bar{3}m$, которые для занятых в кубической фазе шпинели правильных систем точек (ПСТ) входят только в механическое представление группы [1]. В этом случае происходят фазовые переходы типа «смещения», обусловленные смещением определенных атомов из равновесных для $Fd\bar{3}m$ -фазы PST в соответствии с определенным стационарным вектором.

Образование разупорядоченных тетрагональных фаз $I4_1/amd$ и $I4_1/a$, а также ромбической $Fddd$ -фазы обусловлено смещением анионов X из равновесных для $Fd\bar{3}m$ -фазы позиций. При образовании разупорядоченной ромбической фазы $Fdd2$ при смещениях анионов X происходит расслоение PST 32(e) $Fd\bar{3}m$ -фазы на два неэквивалентных типа PST 16(b) [2].

Структурные превращения из кубической в тетрагональные разупорядоченные фазы $I\bar{4}2d$ и $I4_1md$ могут быть обусловлены кооперативным смещением анионов X и катионов B из равновесных для $Fd\bar{3}m$ -фазы положений [3].

При кооперативных смещениях атомов из равновесных для $Fd3m$ – фазы положений наблюдается «компенсационный эффект», заключающийся в самосогласованном (в пределах объема элементарной ячейки шпинели) сжатии и расширении разнотипных полиэдров, поэтому в результате данных фазовых превращений типа «смещения» изменений метрических параметров приведенной ячейки шпинели практически не наблюдается.

Механизмы образования упорядоченных фаз шпинели. Структурные переходы в диссимметричные частично упорядоченные фазы шпинели могут быть инициированы определенными НП (11-4, 11-7 и 10-3) группы $Fd3m$, которые для некоторой занятой атомами ПСТ в кубической шпинели входят не только в механическое, но и в перестановочное представление этой группы [1]. В этом случае происходит фазовый переход типа «упорядочение + смещение».

В катионных подрешетках структуры шпинели возможно упорядочение двух типов: типа 1:1 и типа 1:3 (в подрешетке октаэдрически координированных катионов В). Упорядочение типа 1:2, зарегистрированное в обеих подрешетках структуры шпинели для ряда оксидных и халькогенидных систем твердых растворов, не может быть получено ни по одному НП пр. гр. $Fd3m$ за счет фазового перехода второго рода или перехода первого рода, близкого ко второму. Анализ вероятных механизмов образования подобных упорядоченных фаз вследствие реконструктивных превращений структуры шпинели может быть осуществлен другими методами, в частности методом комбинаторного модулярного дизайна [4]. В связи с этим можно предположить, что возможны только следующие катионные фрагменты общих формул упорядоченных фаз шпинели: $(AA')[B_4]$, $(A)[BB']$ и $(A_2)[BB'_3]$.

При исследовании структурного механизма фазового превращения $Fd3m \rightarrow F\bar{4}3m$ в работе [5] установлено, что упорядочение типа 1:1

тетраэдрически координированных катионов А сопровождается одновременным смещением катионов В, а также смещением анионов Х, приводящим к расслоению ПСТ 32(e) Fd3m-фазы на два неэквивалентных типа позиций. При фазовых превращениях Fd3m → P4₁₍₃₎32 упорядочение типа 1:3 октаэдрически координированных катионов В сопровождается одновременными кооперативными смещениями всех катионов (А и В), а также смещениями и упорядочением (типа 1:3) анионов Х.

При фазовых превращениях в упорядоченные тетрагональные P4₁₍₃₎22-фазы причиной для последующих смещений катионов (А и В) и смещений и упорядочения анионов Х в ПСТ типа 8(d) является упорядочение (типа 1:1) октаэдрически координированных катионов В.

При образовании упорядоченной ромбоэдрической R $\bar{3}m$ -фазы упорядочение (типа 1:3) в подрешетке октаэдрически координированных катионов В приводит к смещениям атомов А и Х и расслоению ПСТ для анионов Х на два типа кристаллографически неэквивалентных позиций. В случае образования ромбической фазы Imma происходит упорядочение в подрешетке катионов В (типа 1:1), которое сопровождается смещениями катионов А, а также смещениями и упорядочением (типа 1:1) анионов Х. Упорядоченная (типа 1:1) ромбическая Imm2-фаза, образование которой может быть инициировано НП 11-10, не является результатом процесса упорядочения в катионных подрешетках [6]. Существующая генетическая связь вида Fd3m → (I4₁/amd или I $\bar{4}2d$) → Imm2 [7] позволяет сделать предположение о том, что переход Fd3m → Imm2 (как и фазовые переходы Fd3m → I4₁/amd и Fd3m → I $\bar{4}2d$) является переходом типа «смещения». Структурный механизм фазового перехода определяется, по-видимому, кооперативными смещениями катионов А и В и анионов Х в соответствии с трехмерным стационарным вектором [0СС], которые сопровождаются расслоением ПСТ каждой из двух катионных подрешеток на два

неэквивалентных типа позиций и упорядочением типа 1:1 ПСТ для анионов [7].

Анализ возможной остаточной разупорядоченности. При анализе остаточной разупорядоченности исходили из двух формально возможных вариантов распределения продуктов соответствующих квазихимических реакций (1) и (2) по составным катионам (А и А' или В и В'). В варианте (I) катионы и катионные вакансии занимают одну и ту же ПСТ, в варианте (II) – две разные ПСТ.

С точки зрения энергетической кристаллохимии [8] наиболее вероятным вариантом должен быть вариант (II) с более равномерным распределением односортовых катионов (A^{II} или B^{III}) по соответствующим парам неэквивалентных ПСТ. Известно, что данный вариант распределения реализуется в дефектных структурах упорядоченных (типа 1:1 в тетраузлах подрешетки) шпинелей $Co_{3-x}O_4$ и $Mn_{3-x}O_4$ [9,10]. Однако, для обратимых 2-3 шпинелей реализуется, по-видимому, вариант распределения (I). В частности, это имеет место при образовании дефектных структур упорядоченной (типа 1:3 в октаузлах подрешетки) шпинели $Fe_{3-x}O_4$ и упорядоченной (типа 1:1 в октаузлах подрешетки) шпинели $Sn_{3-x}S_4$ [7].

В зависимости от условий получения оксидных Co_3O_4 -анодов образование точечных дефектов в катионной подрешетке возможно как в тетраузлах, так и в октаузлах структуры шпинели [10,11]. Можно предположить, что вероятный фазовый состав анализируемых металлооксидных покрытий определяется в основном шпинелеподобными фазами. Анализ структурных механизмов, свидетельствует о том, что материал металлооксидного покрытия находится в фазово – разупорядоченном состоянии. Данное состояние материала характеризуется в общем случае наличием определенного множества оксидных фаз (фазовая разупорядоченность), каждая из которых может присутствовать в материале

за счет возможных фазовых переходов в виде нескольких структурных модификаций (структурно–фазовая разупорядоченность). Все возможные модификации шпинелеподобных фаз твердых растворов обладают структурной разупорядоченностью вследствие статистического распределения структурных дефектов и катионов в обеих катионных подрешетках шпинели.

Таким образом, достаточно высокая каталитическая активность и коррозионная стойкость анализируемого многофазного металлооксидного покрытия могут быть обусловлены, в частности, повышенной концентрацией микроструктурных дефектов за счет наличия высокой объемной концентрации межфазных границ. В связи с этим возможность достижения аналогичного фазово – разупорядоченного состояния в других материалах металлооксидных покрытий могут послужить косвенным диагностическим признаком вероятной каталитической активности их поверхности.

Аналогичное разупорядоченное состояние в поверхностных слоях активного материала Ti-анода формально может быть реализовано также для (Co,Cr)-, (Co,V)- и (Co,Rh)-покрытий, а с учетом возможности образования 2-4-шпинелей – и для (Co,Ru)-покрытий [12]. Характер и уровень проявления электрофизических свойств покрытий с хром- и ванадий содержащими шпинелеподобными $(Co,Cr)_{3-x}O_4$ или $(Co,V)_{3-x}O_4$ и рутилоподобными $(Cr,Ti)O_2$ или $(V,Ti)O_2$ фазами зависят от индивидуальных характеристик их полупроводниковых свойств.

Таким образом, электрокаталитические свойства исследованных металлооксидных анодов обусловлены, по-видимому, состоянием фазовой разупорядоченности, которое достигается путем самопроизвольного распределения кобальта и марганца по определенному многообразию оксидных фаз, отличающимся не только химическим составом, но (при одинаковом составе) и кристаллической структурой. На основании известной

генетической взаимосвязи структурных типов оксидных фаз сделано предположение о том, что фазовый состав активного покрытия определяется в основном шпинелеподобными и рутилоподобными фазами твердых растворов состава $(\text{Co,Mn})_{3-x}\text{O}_4$ и $(\text{Mn,Ti})\text{O}_2$, соответственно.

Литература

1. Иванов В.В., Таланов В.М. Комбинаторный модулярный дизайн шпинелеподобных фаз. // Физика и химия стекла, 2008. Т.34. №4. С.528-567.
2. Ivanov V.V., Talanov V.M. Modeling of the structure of the ordered spinel-like phases (of type 2:1). // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. V.122. N.2. pp.109-112.
3. Иванов В.В. Состояние структурно-фазовой разупорядоченности и свойства неорганических материалов // Известия вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки, 2001. №3. С.60-61.
4. Иванова И.В., Васильев А.Н. Методы решения проблемы кристаллохимического дизайна композиционных покрытий с антифрикционными свойствами // Инженерный вестник Дона. 2018. №3 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2018/5135/.
5. Ivanov V.V. Principle of Modular Crystal Structure // Crystallogr. Rep., 2010. V.55. N.3. pp.362-376.
6. Ivanov V.V. Modular Building of Nanostructures: Information Codes and Combinatorial Design // In Russian journal Nanosistemu: Phizika, Khimia, Matematika, 2010. V.1. N.1. pp 72-107.
7. Иванов В.В., Таланов В.М., Шабельская Н.П. Фазообразование в системе $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{NiCr}_2\text{O}_4 - \text{CuCr}_2\text{O}_4$ // Неорганические материалы. 2001. Т.37. № 8. С.990-996.
8. Ivanov, V.V. Construction of Fractal Nanostructures Based on Kepler-Shubnikov Nets // Crystallogr. Rep., 2013. V.58. N.3. pp.383-392.

9. Иванов В.В., Демьян В.В., Таланов В.М. Информация и структура в наномире: модулярный дизайн фрактальных структур в двумерном пространстве // Международный журнал экспериментального образования, 2010. №11. С.153-155.

10. Иванова И.В., Дерлугян П.Д. Анализ вероятного фазового состава активного покрытия на основе оксидов кобальта и марганца // Инженерный вестник Дона. 2019. № 1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2019/5526/.

11. Иванов В.В., Шабельская Н.П., Таланов В.М. Информация и структура в наномире: модулярный дизайн двумерных полигонных и полиэдрических наноструктур // Современные наукоемкие технологии, 2010. №10. С.176-179.

12. Balakai, V.I., Analysis of the phase disorder in electroplated nickel-boron coatings // Rus. J. Appl. Chem., 2009. V.82. №5. pp.851-856.

References

1. Ivanov V.V., Talanov V.M. Fizika i himiya stekla. 2008. V.34. N.4. pp.528-567.

2. Ivanov V.V., Talanov V.M. Phys. Stat. Sol.(a). 1990. V.122. N.2. pp.109-112.

3. Ivanov V.V. Izv. vuzov. Sev.-Kavk. region. Tekhn. nauki.2001. N3. pp.60-61.

4. Ivanova I.V., Vasilyev A.N. Inženernyj vestnik Dona (Rus). 2018. № 3 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2018/5135/.

5. Ivanov V.V. Crystallogr. Rep., 2010. V.55. N.3. pp.362-376.

6. Ivanov V.V. In Russian journal Nanosistemu: Phizika, Khimia, Matematika, 2010. V.1. N.1. pp 72-107.

7. Ivanov V.V., Talanov V.M., SHabel'skaya N.P. Inorganic material. 2001. V.37. № 8. pp.990-996.



8. Ivanov V.V. Crystallogr. Rep., 2013. V.58. N.3. pp.383-392.
9. Ivanov V.V., Dem'yan V.V., Talanov V.M. Mezhdunar. Zhurn. ehksperimental'nogo obrazovaniya. 2010. N11. pp.153-155.
10. Ivanova I.V., Derlugyan P.D. Inženernyj vestnik Dona (Rus). 2019. №1
URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2019/5526/.
11. Ivanov V.V., SHabel'skaya N.P., Talanov V.M. Sovremennye naukoemkie tekhnologii. 2010. N10. pp.176-179.
12. Balakai, V.I. Rus. J. Appl. Chem., 2009. V.82. №.5. pp.851-856.