

Толщина поверхностного слоя и анизотропия поверхности оксидов железа

Юров Виктор Михайлович, канд. физ.-мат. наук, доцент
 Карагандинский университет им. Е.А. Букетова
 Гончаренко Владимир Иванович - доктор технич. наук, профессор
 Олешко Владимир Станиславович - кандидат технич. наук, профессор
 Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
 Гученко Сергей Алексеевич, докторант PhD
 Карагандинский университет им. Е.А. Букетова

Аннотация. В настоящей статье мы хотим продемонстрировать нашу модель определения толщины поверхностного слоя и анизотропию поверхностной оксидов железа. В качестве объектов исследования были выбраны минералы маггемит, магнетит, вюстит и гематит, имеющие кристаллическую структуру кубическую и тригональную. Для всех соединений рассчитана толщина поверхностного слоя и поверхностная энергия атомарно-гладких кристаллов в направлениях (100), (110), (111) и a , b , c . Для большинства минералов наблюдается значительная анизотропия их физических свойств, окончательным итогом которых оказываются процессы их кристаллизации и структура минералов.

Ключевые слова: толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия, оксид железа, минерал.

ВВЕДЕНИЕ

Среди оксидов железа известны следующие модификации: α -Fe₂O₃ (гематит), γ -Fe₂O₃ (маггемит), Fe₃O₄ (магнетит), FeO (вюстит) (табл. 1) [1].

Гематит является самым старым из известных оксидных соединений железа. Гематит изоструктурен корунду (α -Al₂O₃), кристаллическая решетка которого основана на гексагональной плотнейшей упаковке анионов, а катионы распределены в $\frac{2}{3}$ октаэдрических пустот (рис. 1а).

Таблица 1. Оксиды железа [1]

Оксид	Структура	T _m , К	a, нм	b, нм	c, нм
маггемит γ -Fe ₂ O ₃	Fd3m кубическая	548	0.8330	-	-
магнетит Fe ₃ O ₄	Fd3m кубическая	2230	0.8397	-	-
гематит α -Fe ₂ O ₃	R3(-)с тригональная	1838	0.5050	-	1.372
вюстит FeO	Fm3m кубическая	1647	0.4246	-	-

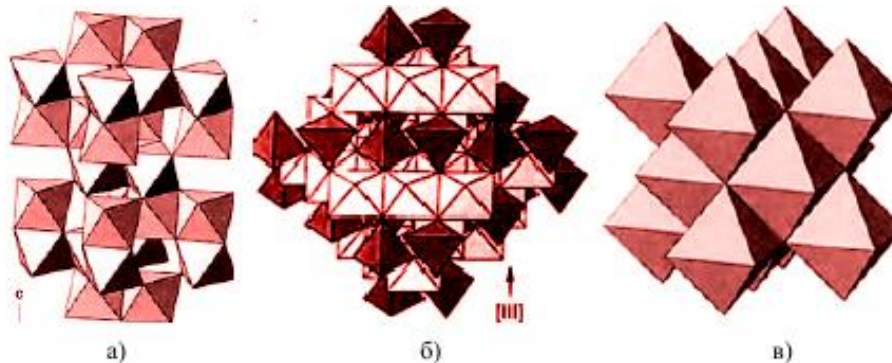


Рис. 1. Кристаллические структуры гематита α -Fe₂O₃ (а), магнетита Fe₃O₄ (б) и вюstita FeO (в) [2]

Маггемит и магнетит имеют близкую кристаллическую структуру с близкими параметрами элементарной ячейки. Магнетит имеет кристаллическую структуру обратной шпинели и содержит в своем составе как двух-, так и трехвалентное железо (рис. 1.б).

Стехиометрический вюстит (FeO) при обычных давлениях не стабилен. Для вюstita имеется кристаллическая структура NaCl (рис. 1.в). В элементарной ячейке 32 иона O²⁻ образуют кубическую плотнейшую упаковку.

В настоящей статье мы хотим продемонстрировать нашу модель, изложенной в работах [3, 4], толщины поверхностного слоя и анизотропию поверхностной энергии оксидов железа.

Описание эмпирической модели

Нами, в работах [3, 4], предложено схематическое изображение поверхностного слоя атомарно-гладкого соединения (рис. 2).

Слой де Бройля $R_0 = \lambda_{dB} = \hbar/p$ для металлов составляет от 0,01 нм до 0,1 нм. В этом слое начинаются квантовые размерные эффекты. Размерные эффекты в слое R(I) определяются всем коллективом атомов в системе (коллективные процессы). Такие «квазиклассические» размерные эффекты наблюдаются только в наночастицах и наноструктурах. Слой R(II) простирается примерно до размера $R(II) \approx 9R = R_\infty$, где начинается объемная фаза. С этого размера начинаются размерные свойства.

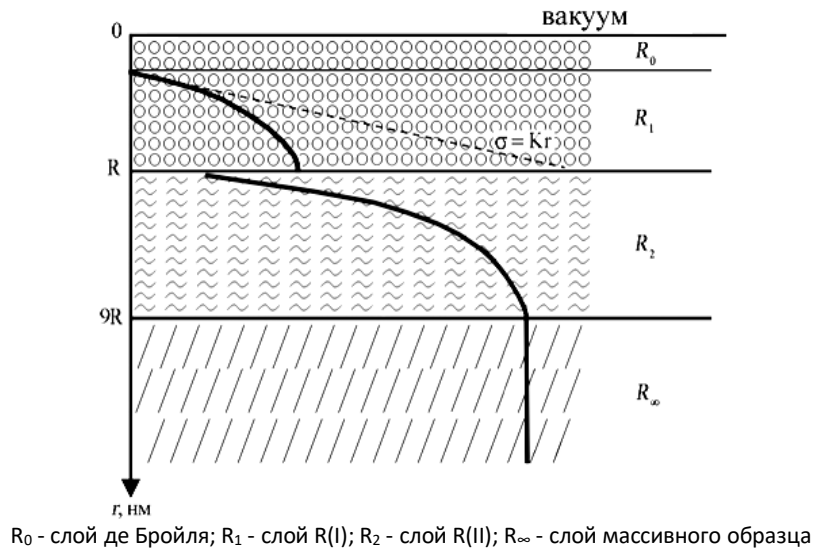


Рис. 2. Схематическое изображение поверхностного слоя [3]

В работах [3, 4] нами показано, что толщина $R(I)_m$ поверхностного слоя атомарно-гладкого кристалла может быть оценена по формуле:

$$R(I)_i = 0.24 \cdot 10^{-9} \cdot v(\bar{i}), \quad (1)$$

где молярный (атомный) объем кристалла $v = M/\rho$, M – молярная (атомная) масса (г/моль), ρ – плотность (г/см³) кристалла. Эти величины даны в периодической системе и во многих справочниках.

По эмпирической модели [4] для поверхностной энергии σ грани кристалла нами получено:

$$\sigma(hkl) = 10^{-3} \cdot T_m \cdot l(hkl), \quad (2)$$

где T_m – температура плавления кристалла, а $l(hkl)$ для кристаллов с объемно-центрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) кубической структурой задается соотношениями (3):

$$\begin{aligned} \text{Im}3m, Z = 2; l_{100} = a; l_{110} = a\sqrt{2}; l_{111} = a/\sqrt{3}, \\ \text{Fd}3m, Z = 4; l_{100} = a; l_{110} = a/\sqrt{2}; l_{111} = 2a/\sqrt{3}. \end{aligned} \quad (3)$$

Чтобы учесть анизотропии кристаллов, нужно уравнения (1) и (2) расписать, учитывая направления граней кристалла. Выпишем их окончательно:

$$\begin{aligned} R(I)_{x=a} &= 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot x(a)^3, \\ R(I)_{y=b} &= 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot y(b)^3, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} R(I)_{z=c} &= 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot z(c)^3. \\ \sigma_a &= 10^{-3} \cdot T_m \cdot R_a(I)/R(I) \\ \sigma_b &= 10^{-3} \cdot T_m \cdot R_b(I)/R(I) \\ \sigma_c &= 10^{-3} \cdot T_m \cdot R_c(I)/R(I). \end{aligned} \quad (5)$$

Результаты расчета и их обсуждение.

Используя формулы (1) – (5), просчитаем указанные в таблице 2 величины.

Таблица 2. Толщина поверхностного слоя и поверхностная энергия и оксидов железа

Оксид железа	Структура	(hkl)	T_m, K	$R(I), \text{нм}$	$\sigma_{(hkl)}, \text{Дж/м}^2$
маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fd3m кубическая	(100)	548	7.8 (9)	0.548
		(110)		5.5 (6)	0.391
		(111)		9.2 (11)	0.645
магнетит Fe_3O_4	Fd3m кубическая	(100)	2230	10.9 (13)	2.230
		(110)		7.8 (9)	1.593
		(111)		15.6 (15)	2.624
вюстит FeO	Fm3m кубическая	(100)	1647	3.0 (7)	1.647
		(110)		2.1 (5)	1.176
		(111)		3.5 (8)	1.938
гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	R3(-)с тригональная	a	1838	7 (14)	1.715
		b		7 (14)	1.715
		c		148.2 (108)	36.32

Обсудим теперь толщину поверхностного слоя и анизотропию поверхностной энергии минералов оксидов железа (рис. 3).

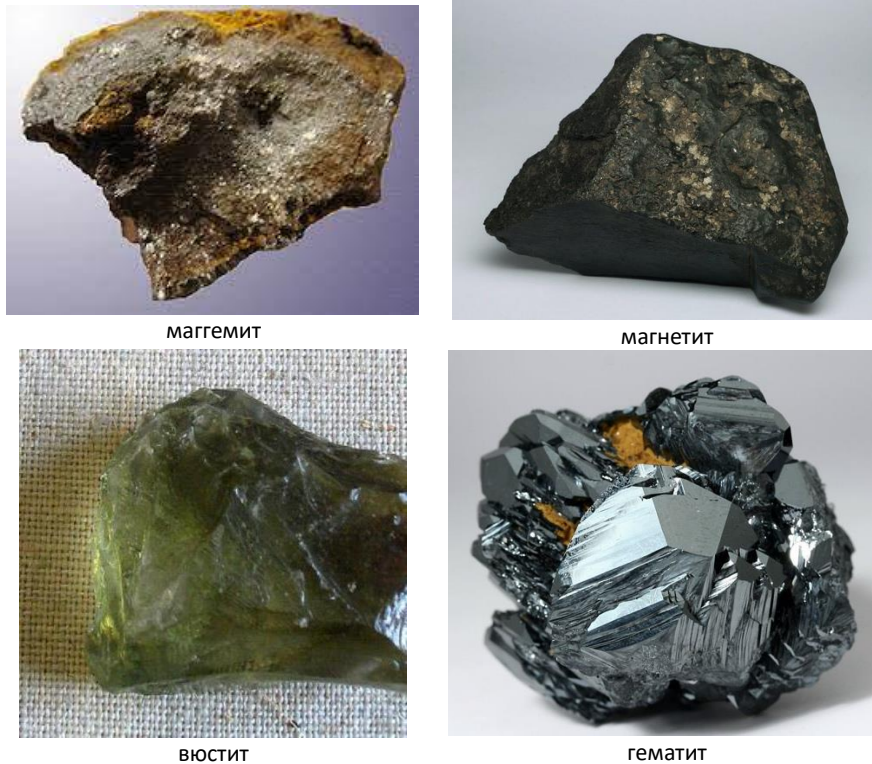


Рис. 3. Минералы оксида железа

Маггемит в таблице 2 имеет среднюю толщину поверхностного слоя $R(l)_M = M/\rho = 7.8$ нм (формула 1). Кристаллическая решетка у него – сингония кубическая $Fd\bar{3}m$ и по формуле 2 имеем $R(l)_{100} = 7.8$ (9) нм, $R(l)_{110} = 5.5$ (6) нм, $R(l)_{111} = 9.2$ (11) нм. Здесь в скобках обозначены число слоев решетки, равное $n = R(l)_{a,b,c}/a,b,c$, где a, b, c – постоянная решетки. В слое $R(l)$ с атомами чистых металлов происходит реконструкция и релаксация, связанная с перестройкой поверхности. Например, для золота постоянная решетки равна $a = 0.41$ нм и поверхность перестраивается на расстоянии $R(l)_{Au} = 1.2/0.41 \approx 3$ трех атомных монослоев. У маггемита наблюдается анизотропия поверхностной энергии – $\sigma_{(100)} = 0,548$ Дж/м², $\sigma_{(110)} = 0.391$ Дж/м², $\sigma_{(111)} = 0.645$ Дж/м². В элементарной ячейке $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 8 катионов Fe^{3+} располагаются в тетраэдрических пустотах, а $13\frac{1}{2}$ – распределены по октаэдрическим позициям. Также имеются катионные вакансии ($2\frac{2}{3}$), образующиеся вследствие окисления Fe^{2+} [1].

Магнетит в таблице 2 имеет среднюю толщину поверхностного слоя $R(l)_M = M/\rho = 10.9$ нм (формула 1). Кристаллическая решетка у него – сингония кубическая $Fd\bar{3}m$ и по формуле 2 имеем $R(l)_{100} = 10.9$ (13) нм, $R(l)_{110} = 7.8$ (9) нм, $R(l)_{111} = 15.6$ (15) нм. Маггемит и магнетит имеют близкую кристаллическую структуру с близкими параметрами элементарной ячейки [1]. Магнетит имеет кристаллическую структуру обратной шпинели и содержит в своем составе как двух-, так и трехвалентное железо (рис. 1б). У магнетита также наблюдается анизотропия поверхностной энергии – $\sigma_{(100)} = 2.230$, $\sigma_{(110)} = 1.593$ Дж/м², $\sigma_{(111)} = 2.624$ Дж/м², которая связана с его процессом кристаллизации. В работе [5] показано, что оксиды железа не образуются из-за кислорода мантии, поскольку в ней ощущается её дефицит. Кристаллизация магнетита, и прочих окислов железа, осуществляется в гидротермальных процессах при непрерывном поступлении свободного кислорода в заведомо открытых условиях.

Вюстит в таблице 2 имеет среднюю толщину поверхностного слоя $R(l)_M = M/\rho = 3.0$ нм (формула 1). Кристаллическая решетка у него – сингония кубическая $Fd\bar{3}m$ и по формуле 2 имеем $R(l)_{100} = 3.0$ (7) нм, $R(l)_{110} = 2.1$ (5) нм, $R(l)_{111} = 3.5$ (8) нм. В элементарной ячейке вюстита 32 иона O^{2-} образуют кубическую плотнейшую упаковку. Большинство катионов Fe^{2+} располагаются в октаэдрических пустотах, и лишь небольшая часть может находиться в тетраэдрических [1]. У вюстита также наблюдается анизотропия поверхностной энергии – $\sigma_{(100)} = 1.647$, $\sigma_{(110)} = 1.176$ Дж/м², $\sigma_{(111)} = 1.938$ Дж/м². Вюстит в природе встречается довольно редко. Его исследуют, в основном, в железокремнистых метеоритах [6]. Чтобы кристаллизовать вюстит, нужна очень высокая активность восстановителей, таких как H_2 , CO , CH_4 .

Гематит в таблице 2 имеет среднюю толщину поверхностного слоя $R(l)_M = M/\rho = 7.5$ нм (формула 1). Кристаллическая решетка у него – сингония тригональная и по формуле 4 имеем $R(l)_a = 7$ (14) нм, $R(l)_c = 148.2$ (108) нм. В направлении c гематит имеет очень большую толщину поверхностного слоя и большую величину поверхностной энергии (табл. 2), которая приводит к очень высокой твердости в этом направлении. Минерал выделяется из гидротермальных растворов [5].

Заключение

Толщина поверхностного слоя и поверхностная энергия оксидов железа весьма анизотропная, что сказывается на его физических свойствах и условиях кристаллизации.

Работа выполнена по программе МОН РК. Гранты №0118РК000063 и №Ф.0781.

Литература:

1. Михайлов В. И. Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III). Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Сыктывкар. 2016. – 129 с.
2. Cornell R. M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses - Weinheim, Germany: Wiley, 2003. - 703 p.

www.esa-conference.ru

3. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, 2018, Вып. 10. – С. 691-699.
4. Юров В.М., Гончаренко В.И., Олешко В.С. Анизотропия поверхностной энергии и поверхностного слоя некоторых халькогенидов металлов // Тенденции развития науки и образования, 2021, № 70, Часть 1. – С. 151-161.
5. Лихачев А.П. Условия образования магнетита и его рудных скоплений // Отечественная геология, 2017, № 4. – С. 44-53.
6. Корзинова А.С. Минералогия и генезис коры плавления Челябинского метеорита. - Магистерская диссертация по направлению 020700 «Геология», Санкт Петербург, 2017. – 47 с.