

PACS numbers: 81.07.Nb, 81.16.Dn, 81.20.-n, 81.65.Mq, 82.45.-h, 82.70.Uv

Образование наноразмерных железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$ и способы управления процессами фазообразования

В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня

*Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 42,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Исследованы процессы зарождения наноразмерных железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$ на поверхности железа, в приповерхностном слое и в дисперсионной среде. Установлено, что в зависимости от параметров проведения процесса фазообразования меняется фазовый состав и тип структур моногидратов и оксидов железа. Проанализированы закономерности формирования нано- и микроразмерных железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$ в зависимости от химического состава и значения pH дисперсионной среды, доступа в систему окислителя и температуры проведения процесса фазообразования. Показано, что одним из способов управления фазообразующим процессом в системах на основе $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$ для получения монофаз железо-кислородных соединений различных кристаллографических модификаций со структурой определенного типа может служить задание его физико-химические параметров.

Вивчено процеси зародження нанорозмірних залізо-кисневих структур у системі $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$ на поверхні заліза, в приповерхневій шарі і в дисперсійній середовищі. Встановлено, що залежно від параметрів процесу фазоутворення змінюється фазовий склад і тип структур моногідратів і оксидів заліза. Проаналізовано залежності формування нано- і мікророзмірних залізо-кисневих структур у системі $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$ від хімічного складу і значення pH дисперсного середовища, надходження в систему окисника і температури проведення процесу фазоутворення. Показано, що одним зі способів керування фазоутворюючим процесом в системах на основі $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$ для одержання монофаз залізо-кисневих сполук різних кристаллографічних модифікацій з визначеним типом структури може бути задання його фізико-хімічних параметрів.

The nanosize iron–oxygen-structures' nucleation in $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$ system on the iron surface, near-surface layer and dispersion medium is investigated. As revealed, the phase composition and structure of iron monohydrates and

oxides change depending on phase-formation process parameters. Regularities of nano- and microsize iron-oxygen-structures' formation in $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ system are analyzed depending on chemical composition and pH value of dispersion medium, oxidant access and temperature. As shown, the control of physicochemical parameters of phase-forming process in the systems based on $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ can be one of the control methods for fabrication of iron-oxygen-compounds' monophases of different crystallographic modifications.

Ключевые слова: нано- и микроразмерные железо-кислородные структуры, фазообразование, кристаллографические модификации оксидов и моногидратов железа, управление процессом фазообразования.

(Получено 23 сентября 2006 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Продуктами фазообразования, проходящего в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ являются нано- и микроразмерные железо-кислородные структуры различных кристаллографических модификаций [1]. Процесс фазообразования в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ пространственно разделен и проходит непосредственно на поверхности железа, в приповерхностном слое и в дисперсионной среде на удаленном от поверхности железа расстоянии [2]. В процессе формирования структур условно выделяются стадии зарождения наноразмерных предфаз железо-кислородных соединений (ферригидрита и протолепидокрокитов), формирования устойчивых модификаций моногидратов и оксидов железа (гетита, лепидокрокита, гематита, маггемита и магнетита) на уровне микрочастиц и агрегатов, их последующих фазовых трансформаций. На прохождение каждой из перечисленных стадий и, как следствие, состав продуктов реакций фазообразования влияют физико-химические параметры проведения процесса, такие как химический состав и значение pH дисперсионной среды [3], наличие в системе окислителя и возможность его доступа к месту образования фаз [4], температура проведения процесса [5], электрохимический и электрокинетический потенциалы системы, время контакта системы с дисперсионной средой. Перечисленные показатели могут служить рычагами управления ходом фазообразующего процесса в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$, например, для получения определенных кристаллографических модификаций нано- и микроразмерных моногидратов и оксидов железа.

Цель работы — анализ закономерностей формирования нано- и микроразмерных железо-кислородных структур в зависимости от состава и значения pH дисперсионной среды, доступа в систему окислителя и температуры проведения процесса, и их использование для управления реакциями образования фаз моногидратов и оксидов железа в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$.

Начальная стадия процесса образования структур в системе $\text{Fe}^0\text{-}$

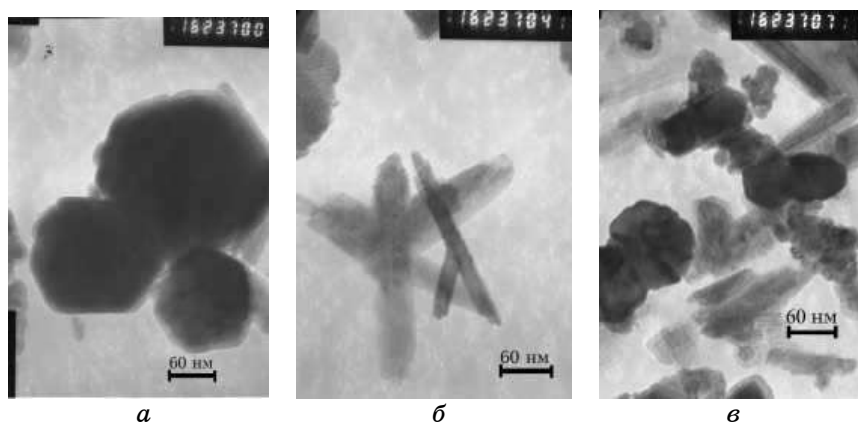
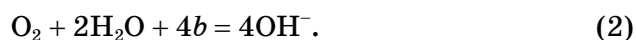


Рис. 1. Зародышевые структуры, образовавшиеся в системе Fe⁰–H₂O–O₂ при контакте с дистиллированной водой: *а* — ферригидрит на поверхности железа; *б* — протолепидокрокит в приповерхностном слое; *в* — ферригидрит и протолепидокрокиты в дисперсионной среде.

H₂O–O₂ связана с электрохимическим растворением железа по реакции (1) с ассимиляцией образующихся электронов деполаризаторами, в нашем случае, кислородом воздуха, по реакции (2):



Конструкционные особенности установки, обеспечивающей попеременный контакт поверхности железа с дисперсионной средой и кислородом воздуха [6], способствуют быстрому окислению катионов Fe²⁺ и последующему формированию на поверхности железа частиц ферригидрита 9Fe₂O₃·5H₂O (рис. 1, *а*). В приповерхностном слое окисление катионов железа проходит значительно медленнее и в состав зародышевых железо-кислородных структур входят преимущественно катионы Fe²⁺. В этом случае первичными структурами являются сначала неустойчивый гидроксид железа (II) Fe(OH)₂, переходящий далее в структуры протолепидокрокитов (рис. 1, *б*). В дисперсионной среде накапливаются не связанные в железо-кислородные структуры, катионы железа, которые, в зависимости от pH среды, подвергаются процессам гидратации и гидролиза, и, в свою очередь, тоже вступают в реакции фазообразования. При этом в дисперсионной среде образуются наноразмерные частицы как ферригидрита, так и протолепидокрокитов, что связано с наличием в ней катионов железа со степенью окисления (II) и (III) (рис. 1 *в*).

Изменение состава дисперсионной среды влияет на тип зародышевых структур, формирующихся на поверхности железа. Это де-

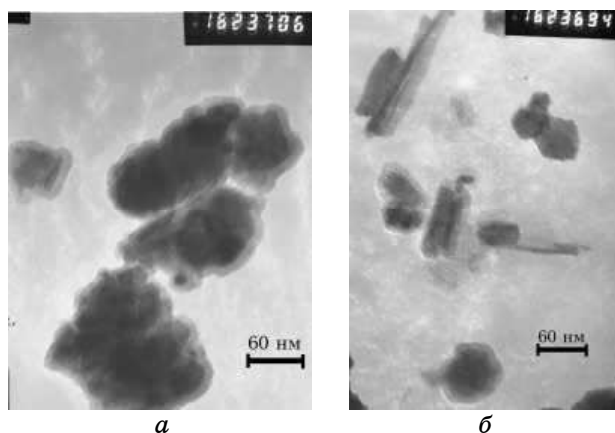


Рис. 2. Зародышевые структуры, образованные на поверхности железа при его контакте с водными растворами, содержащими: *а* — катионы Fe^{3+} , *б* — катионы Fe^{2+} .

лает правомерным предположение о том, что, при наличии в дисперсионной среде посторонних катионов (например, железа), процесс зарождения фаз предшествует процессу ионизации железа. Так, в присутствии катионов железа (III) на поверхности железа формируются частицы ферригидрита разупорядоченной структуры (рис. 2, *а*). Наличие в системе катионов железа (II), в свою очередь, способствует образованию на поверхности железа зародышевых структур протолепидокроктов (рис. 2, *б*), а не ферригидрита, как это наблюдалось нами в дистиллированной воде.

Полученные на начальном этапе процесса фазообразования зародышевые железо-кислородные структуры неустойчивы и подвергаются трансформациям с переходом в более устойчивые фазы моногидратов железа: соответственно, из ферригидрита образуется гетит, а из протолепидокроктов — лепидокрокит. Именно эти фазы дают начало двум направлениям развития железо-кислородных фаз: «гетитному» (α -ряд) и «лепидокрокитному» (γ -ряд). На рисунке 3 приведена общая схема фазовых трансформаций, приводящая к образованию спектра оксидов железа обоих рядов.

Изменение состава дисперсионной среды, в частности, концентрации катионов железа (II) и (III), влияет на ход фазовых трансформаций и предоставляет возможность остановки либо торможения процесса на определенной стадии развития фаз. Например, при концентрации катионы $\text{Fe}^{2+} = 300 \text{ мг/дм}^3$ процесс формирования железо-кислородных структур тормозится на стадии образования протолепидокроктов, а снижение концентрации до 10 мг/дм^3 позволяет процессу фазообразования пройти до формирования фазы магнетита. Вероятно, замена состава дисперсионной среды по ходу

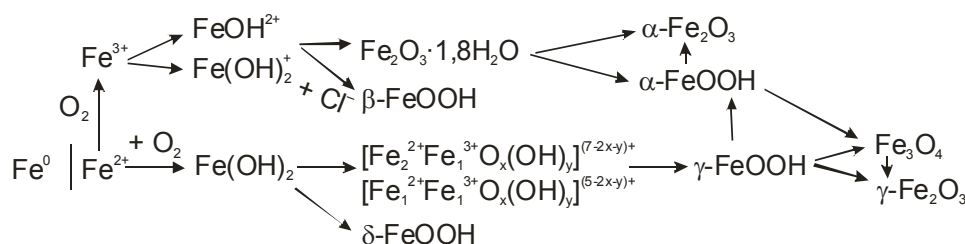


Рис. 3. Общая схема фазовых трансформаций железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$.

фазообразующего процесса может быть одним из способов консервации неустойчивых железо-кислородных структур.

Другим важным параметром, влияющим на все стадии фазиобразующего процесса, является значение pH дисперсионной среды. Катионы железа (II) и (III), поступающие в дисперсионную среду либо при ионизации железа, либо находящиеся в дисперсионной среде изначально, в зависимости от значений pH подвергаются процессам гидратации и гидролиза. Вероятно, что в фазиобразующем процессе, проходящем в системе $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$, участвуют все формы катионов железа, существующие в дисперсионной среде при заданном значении pH. На основании литературных данных и проведенных нами экспериментальных исследований, были выделены пять диапазонов значений pH, зарождение и образование нано- и микро-размерных структур в которых проходит по различным механизмам. В *первом* из выделенных диапазонов (pH 1–2) в фазиобразующем процессе принимают участие гидратированные катионы Fe^{2+} и гидроксокомплексы FeOH^{2+} и Fe(OH)_2^+ ; во *втором* (pH 2,5–4) — происходит процесс полимеризации мономерных гидроксокомплексов с образованием димера $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ и, в меньшей степени, $\text{Fe}_2(\text{OH})^{5+}$, которые и участвуют в процессе формирования фаз наряду с гидратированными катионами Fe^{2+} ; в *третьем* диапазоне (pH 4,5–5,5) процесс фазиобразования определяют исключительно гидратированные катионы Fe^{2+} ; в *четвертом* (pH 6,8–9,7) — в реакциях образования фаз участвуют гидролизованные катионы FeOH^+ ; в *пятом* диапазоне (pH 11–12) в системе происходит быстрое образование гидроксида Fe(OH)_2 и его трансформация в гидроксид Fe(OH)_3 с последующим формированием коагуляционных структур. Ниже приведено описание особенностей фазиобразующих процессов в каждом из выделенных диапазонов значений pH. Так, в условиях образования мономерных гидроксокомплексов (pH 1–2) и при наличии в дисперсионной среде до 20 мг/дм³ анионов хлора, в системе проходит формирование фазы $\beta\text{-FeOOH}$ — аналога природного минерала акаганеита.

Другим моногидратом железа, образующимся непосредственно

при топотактической перестройке кристаллической решетки $\text{Fe}(\text{OH})_2$, является $\delta\text{-FeOOH}$. Развитие ферригидрита проходит с образованием фазы гематита, а не гетита, что не характерно для развития фаз «гетитного» направления. В области полимеризации мономерных гидроксокомплексов (pH 2,5–4,1) железо-кислородные структуры проходят все этапы развития фаз «гетитного» и «лепидокроkitного» направлений.

Особенностью фазового состава железо-кислородных соединений является наличие в них фазы магнетита, который при его получении в растворах методом соосаждения солей железа (II) и (III) в присутствии раствора NH_4OH образуется при значении pH выше 5,4. В присутствии гидратированных катионов Fe^{2+} (pH 4,5–5,5) фазообразующий процесс завершается формированием моногидратов железа — гетита и лепидокрокита, и его оксидов — гематита, маггемита и магнетита. В области гидролиза катионов Fe^{2+} (pH 6,8–9,7) в системе, наряду с фазами предыдущего диапазона, снова образуется $\delta\text{-FeOOH}$, что позволяет сделать предположение об условии его формирования с участием мономерных гидроксокомплексов железа (II) и/или (III). Фазообразующий процесс при значении pH, при котором невозможно существование гидролизированных и гидратированных форм железа, связан с быстрым образованием смеси рентгеноаморфных гидроксидов железа и их постепенным структурированием с образованием слабо окристаллизованных фаз моногидратов железа. Таким образом, варьирование значений pH проведения процесса фазообразования может привести к расширению спектра железо-кислородных структур в растворе и формированию преимущественно тех или иных их модификаций.

В формировании нано- и микроразмерных железо-кислородных соединений в системах на основе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ трудно переоценить

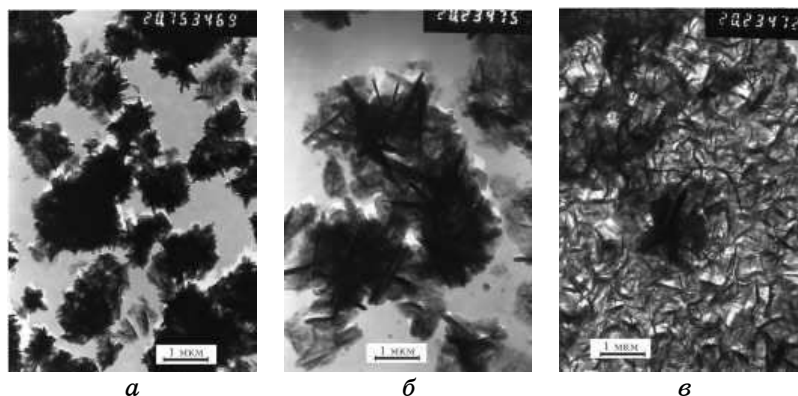


Рис. 4. Формирование пленки приповерхностного слоя за время, после начала процесса фазообразования: *а* — 30 мин; *б* — 2 ч; *в* — 4 ч.

роль окислителя, в качестве которого выступает кислород воздуха. Контактируя с поверхностью железа в тонких пленках, он окисляет катионы Fe^{2+} , образующиеся при ионизации Fe^0 и способствует образованию на поверхности железа наноразмерных протопродуктов реакции фазообразования — протолепидокрокитов или ферригидрита. Избыток окислителя влияет как на состав и структуру протопродуктов реакции — частиц протолепидокрокитов или ферригидрита, так и на процесс формирования первичных устойчивых микроразмерных фаз моногидратов железа. По мере образования устойчивого первичного слоя на поверхности железа, в приповерхностном слое начинает формироваться пленка, которая перекрывает доступ окислителя к фазам поверхностного слоя. Это влечет за собой формирование второго (внешнего) слоя на поверхности железа, в котором развитие и трансформация фаз проходят по иному механизму, чем проходили бы в отсутствие приповерхностного слоя. На рисунке 4 приведены этапы формирования пленки приповерхностного слоя. Анализ электронных фотографий позволил сделать вывод о том, что ее развитие связано с зарождением островков железо-кислородных предфаз и их последующим ростом до формирования целостного слоя.

Фазы приповерхностного слоя развиваются по общему механизму для систем на основе $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$, включающему образование двух типов структур — продуктов коагуляционного процесса (на обращенной к поверхности железа стороне пленки) и конденсационно-кристаллизационного (на ее внешней стороне). Первичные частицы этой пленки формируются за счет ионов и комплексов железа разной природы: внутреннюю ее часть слагают частицы, образованные за счет катионов Fe^{2+} , поступивших с поверхности железного электрода в процессе ионизации, а внешнюю — за счет катионов и гидроксо-комплексов железа, поступивших из дисперсионной среды. В этом случае определяющую роль в развитии первичных частиц играет доступ кислорода воздуха к месту образования железо-кислородных структур. Так, формирование внутреннего слоя приповерхностной пленки проходит в условиях избытка катионов Fe^{2+} при практически полном отсутствии поступления кислорода. Это приводит к образованию фаз «лепидокрокитного» направления (рис. 3), при этом частицы внутренней части приповерхностного слоя характеризуются несовершенством структуры и наличием дефектов в кристаллических решетках. Внешнюю часть пленки приповерхностного слоя при условии избытка окислителя (в условиях свободного доступа кислорода воздуха) формируют микроразмерные фазы гетита и лепидокрокита. Они представляют собой чешуйки со стекляннным блеском, которые при прекращении контакта пленки с дисперсионной средой самопроизвольно отделяются от поверхности железа. В общем случае, прекращение контакта пленки приповерхностного слоя с дисперсионной средой приводит к фазовым трансформациям железо-

кислородных соединений, связанным с процессами их дегидратации. В результате — пленка теряет эластичность и деформируется, что влечет за собой ее самопроизвольное отделение от поверхностного слоя железа. В общем случае, избыток окислителя способствует формированию фаз конденсационно-кристаллизационной структуры, а его недостаток — коагуляционной.

Изменение температуры проведения процесса фазообразования вносит существенные изменения в механизм формирования зародышевых структур на поверхности железа. Так, при температуре 10°C в системе проходит развитие фаз по «лепидокроkitному» направлению, а в диапазоне температур 20–40°C прослеживается бифуркационный механизм развития фаз «лепидокроkitного» и «гетитного» направлений. Повышение температуры до 50–70°C влечет за собой зарождение и формирование на поверхности железа наноразмерных частиц вьюстит (рустит) и монокристаллов магнетита α -модификации. Развитие приповерхностного слоя в диапазоне температур 20–70°C связано с «лепидокроkitным» направлением фазообразующего процесса и проходит по типичным для данной системы механизмам. Таким образом, температурный фактор ответственен за тип зародышевых наноразмерных структур, образующихся на поверхности железа.

2. ВЫВОДЫ

1. Варьированием изменением физико-химических параметров проведения фазообразования в системе $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$, можно регулировать процессы зарождения железо-кислородных структур и формирования фазового состава нано- и микроразмерных моногидратов и оксидов железа.
2. Изменение концентрации катионов железа в дисперсионной среде дает возможность тормозить процесс фазообразования на определенных стадиях формирования структур, а доступ окислителя к месту формирования фаз позволяет задавать тип образующихся структур — коагуляционный либо конденсационно-кристаллизационный. Значение pH дисперсионной среды влияет на форму нахождения катионов железа в системе и определяет фазовый состав конечных продуктов реакций фазообразования.
3. Тип наноразмерных *зародышевых* структур определяется либо местом их формирования в системе, либо составом дисперсионной среды, либо температурой проведения процесса фазообразования.
4. Закономерности зарождения и развития железо-кислородных соединений дают возможность приблизиться к решению проблемы получения в системах на основе $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$ железо-кислородных монофаз определенных кристаллических модификаций с заданным типом структуры.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, А. А. Ващенко, Л. Г. Надел, *Экотехнологии и ресурсосбережение*, **6**: 36 (2005).
2. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **3**, № 2: 511 (2005).
3. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня, С. Н. Буданкова, *Наноструктурное материаловедение*, **3**: 34 (2006).
4. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня, *Коллоидный журнал*, **68**, № 6: 821 (2006).
5. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня, *Коллоидный журнал*, **70** (2007) (в печати).
6. В. В. Зозуля, Е. Н. Лавриненко, В. А. Прокопенко, Н. В. Перцов, *Укр. хим. журн.*, **66**, № 7: 48 (2000).
7. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, Н. В. Перцов, *Коллоидный журнал*, **63**, № 4: 505 (2001).
8. В. П. Чалый, *Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства)* (Киев: Наукова думка: 1972).