

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Bc, 68.37.Lp, 81.07.Nb, 81.16.Dn, 81.16.Pr, 82.40.Qt

Влияние постоянного магнитного поля на образование наноразмерных железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$

О. Ю. Павленко, В. А. Прокопенко, С. В. Нетреба

*Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 42,
03142 Киев, Украина*

Исследованы процессы формирования фаз наноразмерных железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ в магнитном поле и без него на поверхности железа, в приповерхностном слое и в дисперсной среде. Установлено, что, в зависимости от условий выполнения процесса фазообразования, меняются параметры полученных данных при неизменности фазового состава и типа структур моногидратов и оксидов железа. Исследование показало влияние магнитного поля на интенсивность образования фаз в получаемой железо-кислородной системе. Так, данные рентгенофазового анализа показывают, что в присутствии в дисперсионной среде, например, ионов цинка, пиковая интенсивность фаз, полученных на поверхности диска под действием магнитного поля, может увеличиваться в полтора–два раза.

Досліджено процеси формування фаз нанорозмірних залізо-кисневих структур у системі $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ під дією магнетного поля та без нього на поверхні заліза, у приповерхневому шарі та в дисперсному середовищі. Встановлено, що, залежно від умов виконання процесу фазоутворення, змінюються параметри одержаних даних при незмінності фазового складу і типу структур моногідратів та оксидів заліза. Дослідження показало вплив магнетного поля на інтенсивність утворення фаз в одержаній залізо-кисневій системі. Так, дані рентгенофазового аналізу показують, що за наявності у дисперсному середовищі, наприклад, йонів цинку пікова інтенсивність фаз, одержаних на поверхні диска під дією магнетного поля, може збільшуватися в півтора–два рази.

The nanosize iron–oxygen–structures' formation in the $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ system under the influence of magnetic field on the iron surface, near-surface layer and dispersion medium is investigated. Regularities of nano- and microsize iron–oxygen–structures' formation in $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ system are analysed. As revealed, the phase composition and structure of the iron monohydrates and

oxides change, depending on phase-formation process parameters. The study shows the influence of magnetic field on intensity of phase formation in the output of iron–oxygen system. The XRD data shows that, for example, in the presence of zinc ions within the dispersion medium, maximum intensity of phases obtained on a disk surface under the action of magnetic field may be increasing twice as much or half as much again.

Ключевые слова: оксиды и гидроксиды железа, образование и фазовые превращения оксидов и гидроксидов железа, роль магнитного поля, формирование фаз наноразмерных железо-кислородных структур.

(Получено 21 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием ряда областей медицины и техники в настоящее время прослеживается устойчивый интерес к наноразмерным железо-кислородным структурам — различным модификациям оксидов, гидроксидов железа, ферритам. Дисперсные частицы таких соединений в широких диапазонах размеров получают при высокотемпературном синтезе дисперсных оксидов железа и ферритов [1, 2], что требует использования сложной и дорогостоящей техники и оборудования. Также возможно образование дисперсных частиц указанных соединений при взаимодействии растворов солей железа с растворами щелочей в водной среде [3–5], однако использование такой технологии требует значительных временных затрат, а сами методы чувствительны к соблюдению режимов выполнения процесса и к соотношению компонентов системы.

Ранее предлагался альтернативный метод получения наноразмерных железо-кислородных частиц [1], однако не было рассмотрено влияние постоянного магнитного поля на образование наноразмерных железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{--H}_2\text{O--O}_2$. Также отсутствуют временные зависимости влияния интенсивности и направления магнитного поля на зарождение первичных фаз образца и на время полной диффузии кислорода в плёнке.

Для более детального изучения изложенных выше вопросов в установке, описанной в [3], которая представляет собой дисковый элемент, непрерывно вращающийся в воде или в растворе солей металлов (цинка или кобальта), было предусмотрено наложение на систему постоянного равномерного магнитного поля.

В то же время при взаимодействии металлического железа и кислорода воздуха через тонкую плёнку водной среды на его поверхности в системе происходит самопроизвольное образование всего спектра высокодисперсных железо-кислородных соединений. Выполненные исследования влияния температуры [6], локализации [7] и кинетики образования [8] наноразмерных железо-кислород-

ных структур в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ позволили установить образование структур на поверхности железа и объяснить возникновение трёх групп фаз, локализованных на поверхности железа, в его диффузном слое и в растворе.

Однако количественные закономерности влияния постоянного магнитного поля на образование наноразмерных железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$, возникающие во время взаимодействия с дисперсной средой металлического железа в тонких плёнках водной дисперсионной среды (H_2O и/или раствора), нуждаются в более подробном изучении.

Целью настоящей работы стало исследование количественных закономерностей и механизмов влияния постоянного магнитного поля на образование наноразмерных железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение процесса образования фаз выполняли на вращающемся в дисперсионной среде (дистиллированной воде или соответствующем растворе) железном диске (сталь Ст.3). Его ось была расположена над поверхностью жидкости параллельно ей, а сам диск был частично в неё погружен так, что 75% его площади постоянно контактировал с кислородом воздуха, а оставшаяся часть площади — с раствором. В результате этого при вращении диска обеспечивался непрерывный и равномерный по времени контакт поверхности железа с дисперсионной средой, что обеспечивало выполнение условия непрерывной аэрируемости системы.

Толщина слоя жидкости на поверхности железного диска, находящегося на воздухе, и изменение этой толщины определялись экспериментально по увеличенной визуальной проекции присутствовавшего на поверхности железного диска слоя жидкости в зависимости от времени.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для более детального изучения изложенных выше вопросов в установке, описанной в [3], которая представляет собой дисковый элемент, непрерывно вращающийся в воде или в растворе солей цинка (или кобальта), были добавлены тороидальной формы магниты, создающие однородное постоянное магнитное поле, в котором происходит вращение диска. Во всех опытах исходная концентрация ионов цинка была постоянной и составляла 100 мг/л.

Исследование показало идентичность полученных фаз в образованной железо-кислородной системе. Ниже (рис. 1–3) приведены

данные рентгенофазового анализа наноразмерных железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$, образовавшихся под действием постоянного магнитного поля в дистиллированной воде.

Во всех случаях (с разной длительностью эксперимента, при наличии магнитного поля и без него) идентифицировано такие фазы как $\gamma\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Это сви-

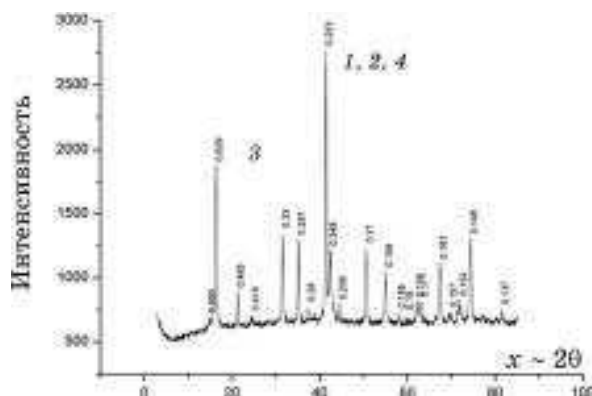


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ полученных наноразмерных железо-кислородных структур (верхний слой) на железном диске под влиянием магнитного поля. Максимальная интенсивность пиков: 1 — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 2 — Fe_3O_4 , 3 — $\gamma\text{-FeOOH}$, 4 — $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

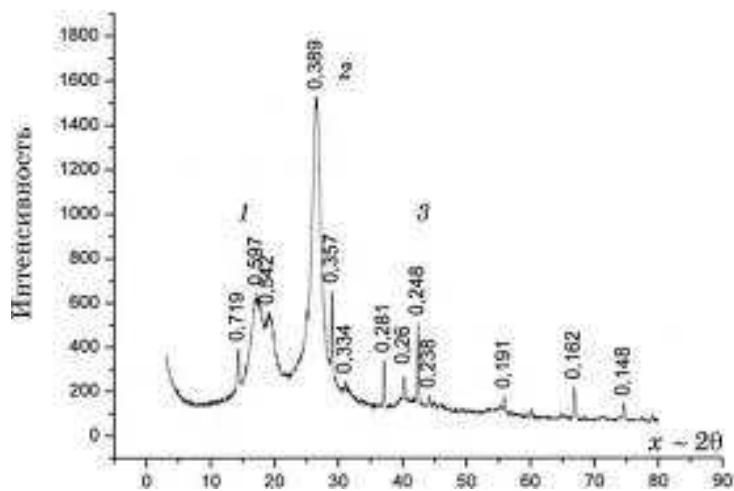


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ полученных наноразмерных железо-кислородных структур в дисперсионной среде под продолжительным влиянием магнитного поля. Максимальная интенсивность пиков: 1 — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 2 — $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 3 — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

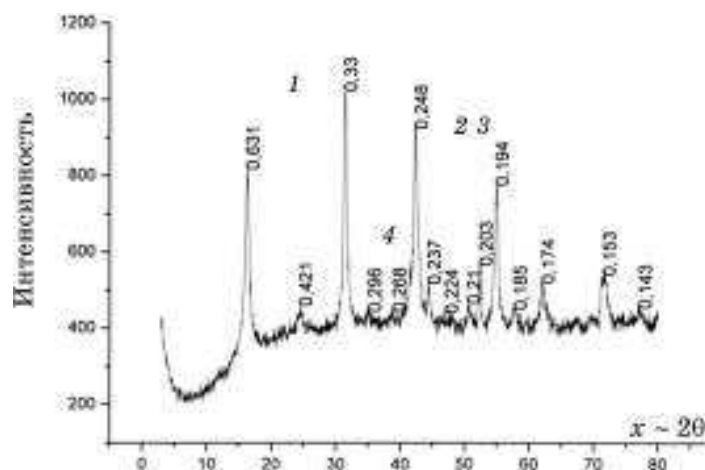


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ полученных наноразмерных железо-кислородных структур (нижний слой) на железном диске под влиянием магнитного поля. Максимальная интенсивность пиков: 1 — $\gamma\text{-FeOOH}$, 2 — $\alpha\text{-FeOOH}$, 3 — Fe_3O_4 , 4 — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

детельствует о том, что под действием магнитного поля сохраняется качественный состав фаз, однако количественные значения полученных одноименных фаз могут достигать разницы в полтора — два раза. Так, например, во внешнем слое под действием магнитного поля интенсивней формируются оксигидроксиды.

Основная масса образовавшихся фаз находится на диске, однако магнитное поле, воздействуя на вращающийся диск, «отрывает» часть частиц, формирующих внешнюю фазу, из чего следует увеличенная масса фаз, находящихся в дисперсионной среде. Рентгенофазовым анализом этих фаз (рис. 2) установлено, что их составляют такие фазы как $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наиболее интенсивная, среди выше обозначенных, фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которая присутствует в больших количествах в верхнем слое диска. Это подтверждает утверждение того факта, что именно присутствие магнитного поля увеличивает интенсивность процесса образования и накопления фаз в дисперсионной среде, стимулируя более активный отрыв частиц верхнего слоя от поверхности железа.

Наличие слабоинтенсивной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может свидетельствовать об активном образовании частиц, формирующих внешнюю фазу с первых минут эксперимента, поскольку данная фаза была обнаружена только во внутреннем слое образца. А на начальных этапах эксперимента именно эта фаза наиболее активно контактирует непосредственно с дисперсионной средой, и поэтому частицы этой фазы могут беспрепятственно переходить в эту среду.

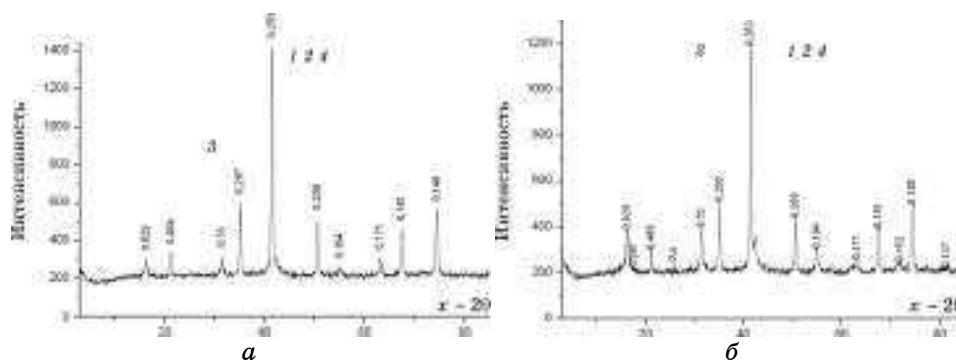


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ полученных наноразмерных железо-кислородных структур верхний слой (а) и нижний слой (б) на железном диске без влияния магнитного поля. Фазовый состав: 1 — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 2 — Fe_3O_4 , 3 — $\gamma\text{-FeOOH}$, 4 — $\text{Fe}(\text{OH})_3$

При этом реакции окисления железа идут при существенном избытке кислорода. При вращении диска часть раствора захватывается на его поверхность, образуя плёнку. Из определения, приведённого в [9], известно, что её толщина составляет 35–70 мкм в зависимости от скорости движения плоскости раствор/воздух.

Принимая во внимание тот факт, что экспериментально полученное значение толщины водной плёнки $\delta_2 \cong 40 \cdot 10^{-6}$ м, можно сделать вывод, что время, за которое кислород пройдёт сквозь этот слой, будет равно $t_2 \approx \delta_2^2/D = 0,8$ с, где D — коэффициент диффузии кислорода.

Время, за которое кислород пройдёт сквозь железо-кислородные соединения, составляет $\cong 2$ мин. За время контакта поверхности диска с воздухом на внешней стороне плёнки приповерхностного слоя изменяется концентрация образованных соединений, что влияет на локализацию, фазообразование, дальнейшее превращение фаз и строение полученных частиц.

Приведённые ниже (рис. 4) данные рентгенофазового анализа наноразмерных железо-кислородных фаз верхнего и нижнего слоя на железном диске с и без применения магнитного поля свидетельствуют об идентичности полученных фаз вне зависимости от приложенного поля. Менее интенсивная пиковая активность может быть вызвана отсутствием внешнего влияния магнитного поля.

Тонкие слои дисперсной среды — воды, постоянно образующиеся на поверхности железа при вращательном движении диска, хорошо аэрируются. Это значительно облегчает и ускоряет протекание реакций массопереноса частичек из верхнего слоя диска в дисперсионную среду, в связи с постоянным присутствием в зоне реакции достаточного количества кислорода, свободно диффунди-

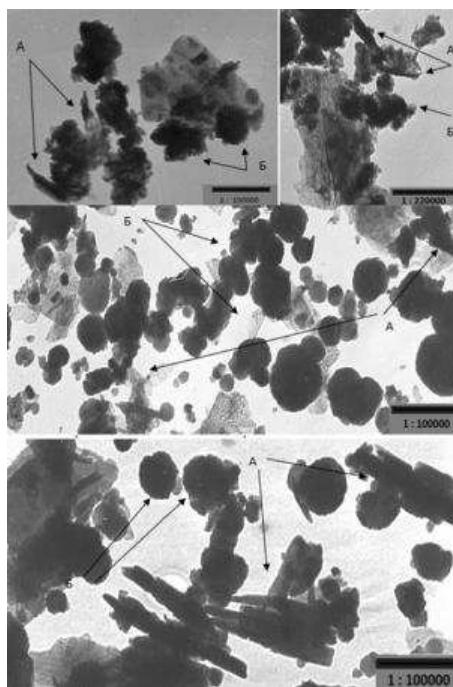


Рис. 5. Изображения нижнего слоя наноразмерных железо-кислородных соединений, полученные методом просвечивающей микроскопии. А — частички лепидокрокита; Б — частички магнетита.

рующего через тонкие плёнки жидкости. В связи с тем, что во время образования железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ осуществляется непрерывное перемешивание, диффузия ионов железа существенно облегчается.

На рисунке 5 приведены снимки просвечивающей электронной микроскопии фаз нижнего слоя, на которых отчётливо видна морфология и внешний вид частичек и их агрегатов. В нижнем слое, что подтверждается фотографиями, преобладает магнетит Fe_3O_4 , имеющий форму глобул [10]. Лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$, имеющий на снимках вытянуто-продолговатую форму, так же присутствует в данной фазе, что подтверждает данные рентгенофазового анализа.

На рисунке 6 приведены снимки просвечивающей микроскопии верхнего слоя, на которых отчётливо видна морфология и внешний вид частичек и их агрегатов. В этом слое, по данным рентгенофазового анализа, что подтверждается фотографиями, преобладает лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$, имеющий на снимках вытянуто-продолговатую форму [10]. Магнетит Fe_3O_4 , имеющий форму глобул, также присутствует в данной фазе, что подтверждает данные рентгенофазового анализа.

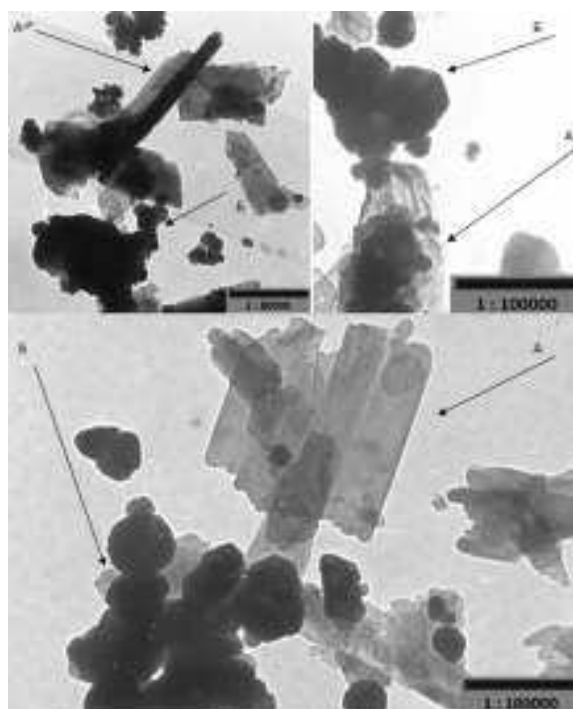


Рис. 6. Изображения верхнего слоя наноразмерных железо-кислородных соединений, полученные методом просвечивающей микроскопии. А — частички лепидокрокита; В — частички магнетита.

4. ВЫВОДЫ

Исследование показало влияние магнитного поля на образование и интенсивность фаз в полученной железо-кислородной структуре. Вне зависимости от времени протекания реакции, при воздействии магнитного поля на систему, на поверхности диска обнаружены следующие фазы: α -Fe, γ -FeOOH, γ -Fe₂O₃, α -FeOOH, α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, ZnFe₂O₄.

В нижнем слое, что подтверждается фотографиями, преобладает магнетит Fe₃O₄, имеющий форму глобул. Лепидокрокит γ -FeOOH, имеющий на снимках вытянуто-продолговатую форму, так же присутствует в данной системе, что подтверждает данные рентгенофазового анализа.

Время, за которое кислород пройдет сквозь железо-кислородные соединения составляет $\cong 2$ мин. За время контакта поверхности диска с воздухом на внешней стороне плёнки приповерхностного слоя изменяется концентрация образованных соединений, что влияет на локализацию, фазообразование дальнейшее превращение

фаз и строение полученных частиц.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Ферриты* (Ред. Т. Такэси) (Москва: Металлургия: 1964) (пер. с япон.).
2. Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, *Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов* (Москва: Металлургия: 1979).
3. В. П. Чалый, *Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства)* (Киев: Наукова думка: 1972).
4. Е. Н. Лукачина, *Ферритообразование в системах гидроокисей никеля (II), меди (II), цинка (II) и железа (III)* (Автореф. дисс. ... к.х.н.) (Киев: 1960).
5. Ю. А. Егоров, *Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами* (Москва: Атомиздат: 1975).
6. Е. Н. Лавриненко, В. А. Прокопенко, Н. И. Лебовка, С. В. Мамуня, *Коллоид. журн.*, **70**: 336 (2008).
7. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **3**, вып. 2: 513 (2005).
8. О. Н. Разумов, В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **5**, спецвып. 1: 217 (2007).
9. Е. Н. Лавриненко, *Одержання композиційних структурованих систем на основі ферумоксигеновмісних мінералів, їх структура та властивості* (Автореф. дис. ... д.х.н.) (Київ: 2013).
10. Ф. В. Чухров, Л. П. Ермилова, А. И. Горшков и др., *Гипергенные окислы железа в геологических процессах* (Москва: Наука: 1975).

REFERENCES

1. *Ferrites* (Red. T. Takesi) (Moscow: Metallurgiya: 1964) (Russian translation).
2. B. E. Levin and Yu. D. Tret'yakov, *Fiziko-Khimicheskie Osnovy Polucheniya, Svoystva i Primeneniye Ferritov* (Moscow: Metallurgiya: 1979) (in Russian).
3. V. P. Chalyj, *Gidrookisi Metallov (Zakonomernosti Obrazovaniya, Sostav, Struktura i Svoystva)* (Kiev: Naukova Dumka: 1972) (in Russian).
4. E. N. Lukachina, *Ferritoobrazovanie v Sistemakh Gidrookisej Nikelya (II), Medii (II), Tsinka (II) i Zheleza (III)* (Autoref. Diss. ... Cand. Chem. Sci.) (Kiev: 1960) (in Russian).
5. Yu. A. Egorov, *Statika Sorbtsii Mikrokomponentov Oksigidratami* (Moscow: Atomizdat: 1975) (in Russian).
6. E. N. Lavrinenko, V. A. Prokopenko, N. I. Lebovka, and S. V. Mamunya, *Kolloid. Zhurn.*, **70**: 336 (2008) (in Russian).
7. V. A. Prokopenko, E. N. Lavrinenko, and S. V. Mamunya, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **3**, Iss. 2: 513 (2005) (in Russian).
8. O. N. Razumov, V. A. Prokopenko, E. N. Lavrinenko, and S. V. Mamunya, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **5**, Spec. Iss. 1: 217 (2007) (in Russian).
9. E. N. Lavrinenko, *Oderzhannya Kompozytsiynykh Strukturovanykh System na Osnovi Ferumoksygenovmisnykh Mineraliv, Ikh Struktura ta Vlastyvosti* (Autoref. Diss. ... Dr. Chem. Sci.) (Kyiv: 2013) (in Ukrainian).
10. F. V. Chukhrov, L. P. Ermilova, A. I. Gorshkov et al., *Gipergennye Okisly Zheleza v Geologicheskikh Protssakh* (Moscow: Nauka: 1975) (in Russian).