

КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАНОКОМПОЗИТЫ

УДК 544.77 + 544.636.638

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

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины
03142 Киев, б. Академика Вернадского, №42, Украина

ВЛИЯНИЕ ЗНАЧЕНИЙ pH СРЕДЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР В СИСТЕМЕ $Fe^0 - H_2O - O_2$

Ключеві слова: Залізокисневі нанорозмірні структури, фазоутворення, фазові перетворення, дисперсійне середовище, значення pH, модифікації оксидів і моногідратів заліза.

У статті викладено результати вивчення процесів утворення залізокисневих структур у системі $Fe^0 - H_2O - O_2$ в діапазоні значень pH дисперсійного середовища від 1 до 12. Залежно від форми знаходження катіонів заліза в дисперсійному середовищі виділено п'ять діапазонів значень pH, для яких проведено опис головних реакцій процесу фазоутворення та схем фазових перетворень. Визначені оптимальні значення pH формування кожної модифікації оксидів і моногідратів заліза, які утворюються в системі $Fe^0 - H_2O - O_2$.

Введение

В настоящее время пристальное внимание ученых уделено разработке технологических приемов получения материалов с наноразмерной структурой. Нано- и микроразмерные железокислородные соединения нашли свое применение в некоторых отраслях: при изготовлении принципиально новых магнитных носителей [1, 2]; магнитоуправляемых датчиков [3]; аппликационных материалов и сорбентов на их основе [4], коллоидных носителей для активной доставки лекарственных препаратов в магнитном поле [5, 6], вспомогательных веществ лекарственных препаратов [7]; катализаторов [8], сенсоров [9], пигментов [10] и т.д. Выше приведен далеко не полный перечень материалов, сырьем для которых могут служить наноразмерные железокислородные структуры различных кристаллографических модификаций.

Особый интерес представляют системы, не требующие для получения наноразмерных материалов дорогостоящего оборуду-

© В.А. ПРОКОПЕНКО,
Е.Н. ЛАВРИНЕНКО, С.В. МАМУНЯ,
С.Н. БУДАНКОВА, 2008

дования, значительных энергетических и материальных затрат. Например, изучаемая нами система $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$, продуктами реакций которой являются наноразмерные железокислородные структуры [11]. Благодаря своим физико-химическим свойствам такие структуры способны развиваться и трансформироваться по определенным схемам с переходом в устойчивые микроразмерные фазы оксидов и моногидратов железа различных кристаллографических модификаций [12]. В зависимости от условий проведения процесса фазообразования в составе железокислородных соединений преобладают те или иные нано- и микроразмерные модификации оксидов и гидроксидов железа [13], обладающие уникальными физико-химическими (сорбционной и каталитической активностью и магнитными свойствами и т.д.).

Анализ литературных данных однозначно указывает на то, что в растворах и природных объектах одним из основных факторов, определяющих тип первичных зародышевых железокислородных структур, их дальнейшее формирование и развитие с образованием устойчивых соединений, является значение рН водной среды, с которой контактирует система [14]. При этом значение рН влияет либо на устойчивость той или иной модификации моногидратов и оксидов железа в этих условиях, либо инициирует их трансформацию в иное соединение, устойчивое в такой среде [15]. Одновременно при формировании железокислородных соединений процессы фазообразования связаны с возможностью прохождения процессов гидратации и гидролиза солей и катионов железа, образования соответствующих аквагидроксокомплексов и формирования определенного типа протопродуктов реакций фазообразования, например протолепидокрокитов или ферригидрита.

Проведенные нами ранее исследования процессов фазообразования в системе $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ позволили показать основополагающую роль зародышевых наноразмерных структур в процессах формиро-

вания оксидов и моногидратов железа различных кристаллографических модификаций и их последующих фазовых трансформациях в спектр нано- и микроразмерных оксидов и моногидратов железа [11]. Были исследованы влияние катионного состава дисперсионной среды, в частности степени окисления железа [16] и насыщенности раствора кислородом воздуха [17], на процессы зарождения железокислородных соединений, тип наноразмерных зародышевых структур и механизмы их дальнейшего развития. В работе [11] показано, что процесс фазообразования в системе $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ пространственно разделен и локализован непосредственно на поверхности металлического железа (ПСЖД), в приповерхностном слое (ППСЖД) и в растворе на удаленном от поверхности состоянии. В ходе исследования [11] было освещено влияние места локализации фазообразовательного процесса на формирование первичных наноразмерных зародышевых структур протолепидокрокитов и ферригидрита и определены основные механизмы начальной стадии зарождения железокислородных фаз.

Цель настоящего исследования — изучение влияния значения рН водной дисперсионной среды в системе $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ на процессы зарождения наноразмерных железокислородных структур и фазовые трансформации в условиях свободного доступа кислорода воздуха к границе раздела: раствор — воздух — поверхность железа.

Методика эксперимента. Моделирование процесса фазообразования проводили на дисковой установке, описанной в работе [16], представляющей собой диск, изготовленный из стали-3, надетый на ось и вращающийся таким образом, что обеспечивается попеременный контакт его поверхности с воздухом и дисперсионной средой. Перед экспериментом поверхность диска обрабатывали 2 н. раствором H_2SO_4 по методике [18], что обеспечивало удаление железокислородных соединений с поверхности и ее активацию.

Дисперсионной средой служила вода; значения pH устанавливали добавлением растворов NaOH (1 н.) и HCl (1,5 н.). Исследования наноразмерных частиц проводили с помощью электронной микроскопии и Мессбауэровской спектроскопии; для исследования микроразмерных частиц дополнительно были применены рентгенофазовый и дифференциальный термографический анализы; по ходу эксперимента контролировался химический состав и значение pH дисперсионной среды.

Экспериментальная часть

Образование железокислородных структур и их развитие в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ в зависимости от значения pH среды связано с процессом ионизации железа, насыщенностью системы кислородом воздуха (доступом кислорода воздуха к местам формирования фаз) и формой существования в данной среде гидролизированных и гидратированных катионов и комплексов железа. Последний из перечисленных факторов определяет реакции взаимодействия компонентов в системе, приводящие к зарождению той или иной предфазы железокислородных структур и их последующее развитие с формированием устойчивых фаз моногидратов и оксидов железа.

В результате проведенных экспериментальных исследований нами были выделены пять диапазонов значений pH, в которых механизмы фазообразования тесно связываются с процессами гидролиза катионов железа. Ниже рассмотрены особенности процессов образования нано- и микроразмерных железокислородных структур в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ в каждом из предлагаемых диапазонов значений pH.

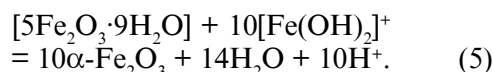
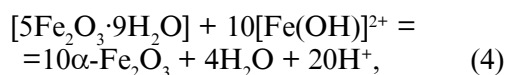
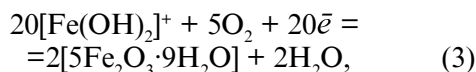
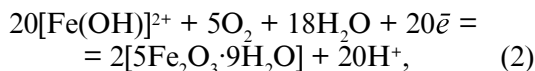
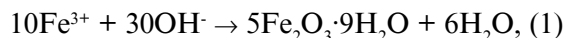
Процессы образования нано- и микроразмерных железокислородных структур в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ при значениях pH дисперсионной среды 1,0—2,0.

В данном диапазоне значений pH катионы Fe^{2+} , поступающие в дисперсионную среду в результате ионизации металлического железа, подвергаются быстрому окислению до Fe^{3+} ,

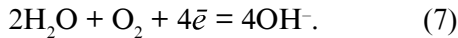
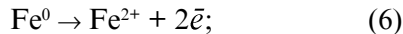
что связано с конструкционной особенностью модельной установки [19]. Как следует из работы [20], при значении pH = 1,5 в дисперсионной среде начинается гидролиз катионов Fe^{3+} со стадийным образованием одноядерных гидроксокомплексов $FeOH^{2+}$ и $Fe(OH)_2^+$, где на их долю приходится до 50 % находящегося в системе ионизированного железа. Одновременно в дисперсионную среду поступают гидратированные катионы Fe^{2+} , являющиеся продуктами растворения Fe^0 . Таким образом, в реакции фазообразования в области значений pH = 1...2 вступают одноядерные гидроксокомплексы Fe (III) и катионы Fe (II), что определяет ход фазообразовательного процесса и продукты его реакций.

Анализ данных РФА показал, что на ПСЖД преобладают фазы моногидратов железа, преимущественно β - $FeOOH$ и δ - $FeOOH$ модификаций и в меньшей степени лепидокрокит γ - $FeOOH$. В таких условиях проходит образование оксида железа — гематита α - Fe_2O_3 . Зарождение и развитие перечисленных структур проходит с участием разных катионов железа по двум ветвям предлагаемой нами схемы (рис. 1).

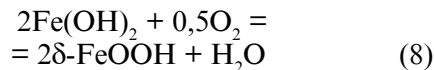
Механизм процесса фазообразования с участием гидроксокомплексов железа (III) включает в себя формирование на ПСЖД ферригидрита (реакции (1), (2), (3)), при взаимодействии с гидроксокомплексами $[Fe(OH)]^{2+}$ и $[Fe(OH)_2]^+$ способен трансформироваться в гематит по реакциям (4) и (5) (“тетитное” направление развития фаз).



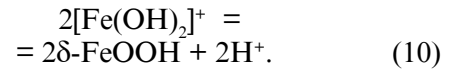
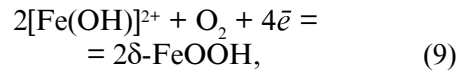
Источником электронов для реакций, проходящих в системе, является процесс ионизации железа; гидроксид-ионы образуются за счет частичной ассимиляции электронов деполаризаторами — кислородом воздуха и водой по известным реакциям



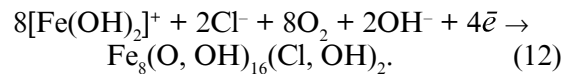
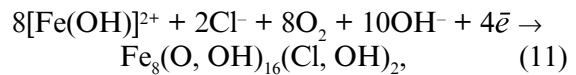
Образование фаз лепидокрокита и дельта-моногидрата железа, наоборот, проходит по “лепидокрокитному” направлению с участием катионов Fe^{2+} по пути образования сначала неустойчивого гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$ с его последующей трансформацией либо непосредственно в фазу $\delta\text{-FeOOH}$ по реакции (8), либо через стадию образования зеленых промежуточных соединений [15], в $\gamma\text{-FeOOH}$.



Установлена прямая корреляционная зависимость между возможностью существования в дисперсионной среде одноядерных гидроксокомплексов железа (III) при значении $\text{pH} = 1 \dots 2$ и наличием в составе осадка фазы $\delta\text{-FeOOH}$, что делает правомерным предположение о механизме реакций его образования с участием указанных катионных форм железа со степенью окисления (III):



Присутствие в системе анионов хлора в количестве не менее 20 мг/дм^3 инициирует формирование фазы $\beta\text{-FeOOH}$, полная формула которого имеет вид $\text{Fe}_8(\text{O}, \text{OH})_{16}(\text{Cl}, \text{OH})_{<2}$ [21]. Предполагаемыми нами схемами образования $\beta\text{-FeOOH}$ являются:



Отметим, что присутствие хлора влияет только на формирование фазы $\beta\text{-FeOOH}$, где он является элементом кристаллической решетки. В структуру других железокислородных соединений, полученных в данных условиях, анионы хлора не входят и, следовательно, не учитываются нами при описании реакций их образования.

Развитие структур ППСЖД происходит при значении pH не ниже 2. Фазовый состав аналогичен составу структур ПСЖД и дополняется фазой маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Развитие этой фазы в системе $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$, как было показано нами [11], связано с перестройкой крис-

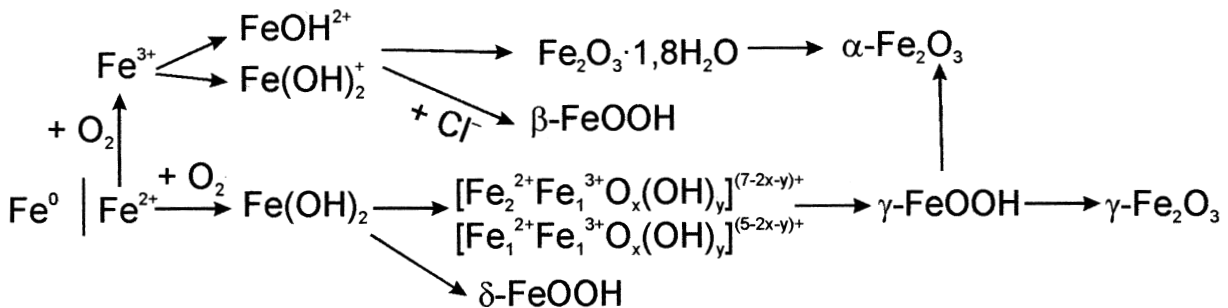
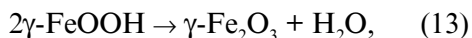


Рис. 1. Схема последовательности фазовых трансформаций, проходящих в системе $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ при значении pH дисперсионной среды 1—2.

таллической решетки лепидокрокита с выделением воды по реакции поликонденсации:



Исследование процесса фазообразования в дисперсионной среде указывает на то, что в ней проходит образование структур преимущественно коагуляционного типа: ферригидрита, моногидратов железа и в небольшом количестве фазы гематита — по реакциям, приведенным для фаз ПСЖД и ППСЖД.

Химический анализ дисперсионной среды показал, что в ней происходит накапливание катионов Fe^{2+} , концентрация которых достигает значения $6,5 \text{ г/дм}^3$, и практически отсутствуют свободные катионы и комплексы Fe^{3+} . Фазообразование при исходном значении $\text{pH} = 1$ проходит в системе $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ с участием гидролизованых катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} и сопровождается, как видно из реакций (1, 2, 4, 5, 10), выделением в дисперсионную среду протонов, что выражается в падении конечных значений pH в среднем на 0,5 единиц. При значении $\text{pH} = 1,5$, как было отмечено ранее, в дисперсионной среде начинается гидролиз

катионов Fe^{3+} , вследствие чего в реакциях фазообразования принимают участие другие формы катионов железа. Это изменяет механизм образования фаз, реализация которого приводит к поступлению в дисперсионную среду гидроксид-ионов, что закономерно влечет за собой рост конечных значений pH дисперсионной среды в среднем на 1—2 единицы.

Результаты электронно-микроскопических исследований показали, что размеры частиц и агрегатов находятся в пределах от 10 до 200 нм. На рис. 2, а представлены изображения частиц ферригидрита (100—150 нм) и агрегатов $\delta\text{-FeOOH}$ (100—200 нм), полученные на ПСЖД при $\text{pH} = 1$. На рис. 2, б приведены изображения структур моногидратов железа с размером частиц порядка 30 нм и агрегатов более 100 нм, полученных при $\text{pH} = 2$. На рис. 2, в приведена электронная фотография изображения структур, полученных на ПСЖД при $\text{pH} = 2$; в их составе преобладают агрегаты моногидратов железа (50 нм и более) и частицы гематита с размером зерен 10—25 нм. Для каждой из структур моногидратов и оксидов железа, полу-

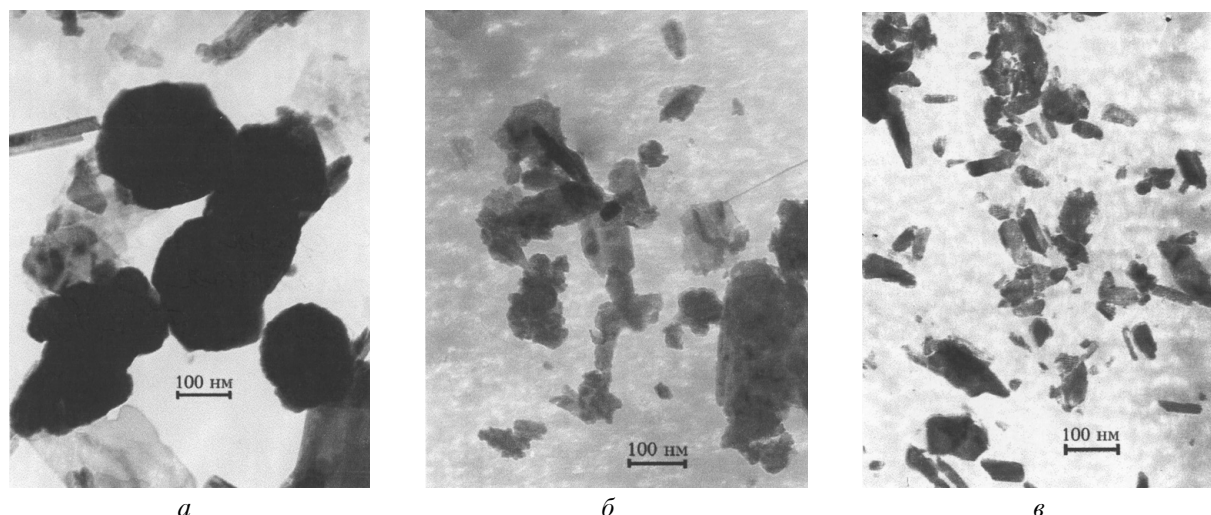


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения частиц, полученных в системе $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ в диапазоне значений $\text{pH} = 1-2$:

а — ферригидрит (глобулы) и $\delta\text{-FeOOH}$ (пластинки) (поверхность железа, значение $\text{pH} = 1$); б — моногидраты железа (образования неправильной формы) (приповерхностный слой, значение $\text{pH} = 2$); в — моногидраты железа и гематит (зерна) (поверхность железа, значение $\text{pH} = 2$)

ченных в водных системах, характерны определенные формы частиц и агрегатов; в работе [15] приведены эталонные микрофотографии таких структур и их характеристики, практически полностью отвечающие характеристикам структур, образованным в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$.

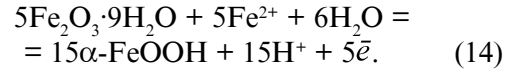
Процессы структурообразования в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ при значениях рН дисперсионной среды 2,5—4,0.

В этом диапазоне значений рН в дисперсионной среде происходит процесс полимеризации гидроксокомплексов железа (III) [22] с образованием преимущественно димера $Fe_2(OH)_2^{4+}$ и в меньшей степени $Fe_2(OH)^{5+}$. Одновременно, как и в сильноокислой области значений рН, в дисперсионной среде присутствуют гидратированные катионы Fe^{2+} .

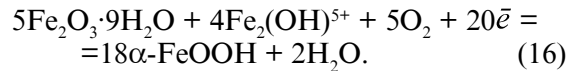
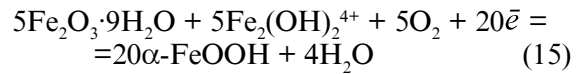
Механизм процесса фазообразования, по видимому, связан с одновременным образованием двух типов зародышевых структур, трансформация которых проходит по двум веткам схемы, предлагаемой на рис. 3. Основными фазами, выделенными в составе осадка, являются гетит, гематит, лепидокрокит, маггемит, магнетит.

На ПСЖД, в результате быстрого течения процесса окисления катионов Fe^{2+} , образуются фазы гетита и гематита, как было показано нами в работе [11]. Один из возможных механизмов образования фазы гетита в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$, вероятно, аналогичен определенному для природных вод [15] и связан с трансформацией фазы ферригидрита при проникновении в его кристаллическую решетку катионов Fe^{2+} , их окислении и

последующем перераспределении Fe^{3+} с изменением существующей железокислородной структуры в более устойчивую. Реакцию, описывающую этот процесс, в общем виде можно представить так:

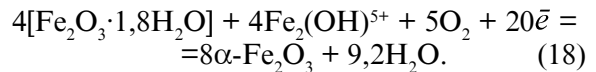
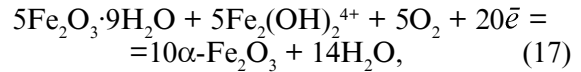


Присутствие в растворе полимеризованных гидроксокомплексов железа может изменить ход процесса, и тогда реакциями образования гетита могут быть следующие:



В то же время мы считаем, что такое развитее фаз менее вероятно, на что указывает, например, образование фазы гетита в области значений рН, в которой не могут существовать гидролизованые катионы железа (III).

Аналогичным образом возможно изменение хода реакций при образовании фаз гематита:



В ППСЖД проходит формирование фаз по “лепидокрокитному” направлению с образованием зеленых промежуточных продуктов, лепидокрокита, маггемита и магнетита [11].

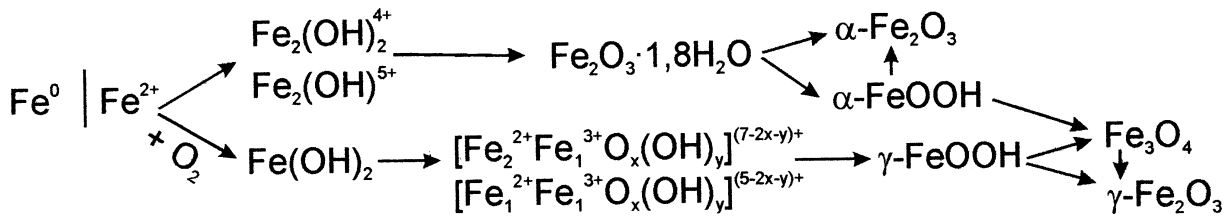
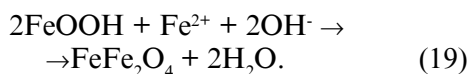
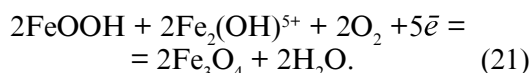
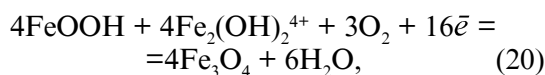


Рис. 3. Схема последовательности фазовых трансформаций, проходящих в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ при значении рН дисперсионной среды 2,5—4,0.

В системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ образование магнетита начинается при более низких значениях pH, что характерно для “мокрого” способа его получения [14], при котором формирование структуры магнетита и ферритов некоторых металлов происходит в диапазоне значений $pH = 5,4...11,0$. Механизм образования магнетита в кислой области связан с трансформацией моногидратов железа при участии катионов Fe^{2+} [11]; в общем виде процесс описывается реакцией



Присутствие в системе полимеризованных гидроксокомплексов железа не исключает и иной механизм реакции его образования:



В дисперсионной среде идентифицируются структуры гетита, лепидокрокита, магге-

мита и магнетита. Реакции, описывающие эти фазообразовательные процессы, приведены выше.

В диапазоне значений $pH = 2,5...4,0$ в дисперсионной среде накапливаются катионы железа в форме Fe^{2+} ; с ростом исходных значений pH концентрации железа в конечных растворах уменьшаются от 350 до 21 мг/дм³. В исследуемом диапазоне значений pH данный показатель увеличивается в среднем на 2 единицы.

Результаты электронно-микроскопических исследований, представлены на рис 4. При $pH = 2,5$ в ПСЖД (рис. 4, а) проходит образование частиц и агрегатов преимущественно конденсационно-кристаллизационной структуры; на электронной фотографии представлены изображения частиц магнетита (20—40 нм) и гематита (20—30 нм), агрегаты маггемита (50—100 нм). В ППСЖД при $pH = 2,5$ (рис. 4, б) преобладают коагуляционные структуры протолепидокрокитов и лепидокрокита (игольчатые образования размером 10—150 нм), а также сферические частицы и агрегаты ферригидрита (от 50 до 150 нм). Увели-

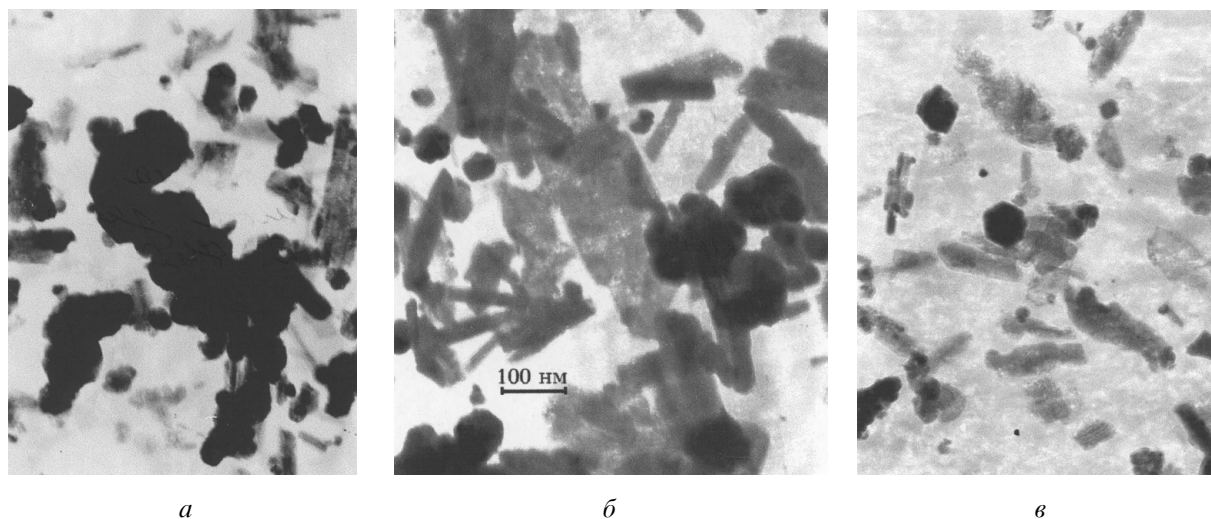


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения частиц, образованных в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ в диапазоне значений $pH = 2,5—4,0$: а — в ПСЖД при $pH = 2,5$; б — в ППСЖД при $pH = 2,5$; в — в ПСЖД при $pH = 4$

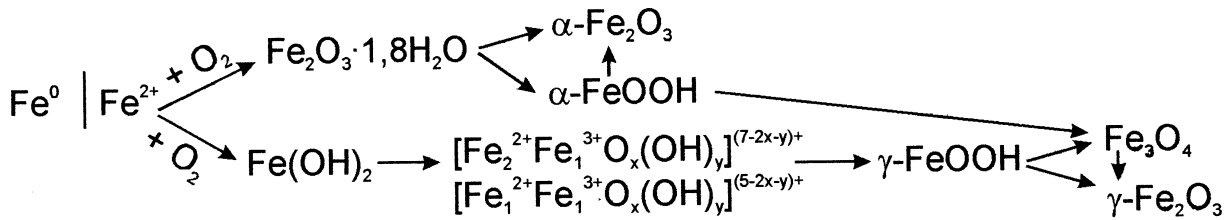


Рис. 5. Схема последовательности фазовых трансформаций, проходящих в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ при значении pH дисперсионной среды 4,5—5,5

чение значения pH до 4 приводит к образованию более упорядоченных структур. На рис. 4, в представлены изометричные кристаллы лепидокрокита (30—150 нм), шестигранные кристаллы магнетита (50 нм) и зерна гематита (10—20 нм).

Процессы образования нано- и микроразмерных железокислородных структур в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ при значениях pH дисперсионной среды 4,5—5,5.

При значении pH 4,5—5,5 в дисперсионной среде процесс фазообразования определяют только гидратированные катионы Fe^{2+} . В такой системе главными продуктами фазообразовательного процесса на поверхности железа и в его приповерхностном слое являются лепидокрокит и фазы, образованные в результате его трансформации – магнетит (реакция (17)) и маггемит (реакция (11)). Ферригидрит образуется на поверхности железа за счет быстрого окисления катионов Fe^{2+} и развивается в структуру гетита по реакции (13). В данных условиях в растворе образуется всего одна устойчивая фаза лепидокрокита коагуляционной структуры. Развитие фаз “гетитного” направления выражено слабо и локализовано главным образом на поверхности железа. На основании проведенного анализа полученных данных установлена схема фазовых трансформаций (рис. 5).

Общее содержание катионов железа ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$) в дисперсионной среде не превышает 1,7 мг/дм³, а конечное значение pH среды, по сравнению с исходным, увеличивается на 0,7 единиц.

На рис. 6 представлено изображение частиц ферригидрита (глобулярные) и протолепидокрокитов (удлиненные), полученные в приповерхностном слое при pH = 5

пидокрокитов (удлиненные), полученные в приповерхностном слое при значении pH=5.

Процессы образования нано- и микроразмерных железокислородных структур в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ при значениях pH дисперсионной среды 6,0—9,7.

В этом диапазоне значений pH в дисперсионной среде проходит гидролиз катионов Fe^{2+} , причем основной гидролизованной формой является гидроксокацион $FeOH^+$. Конечными продуктами процесса фазообразования в та-

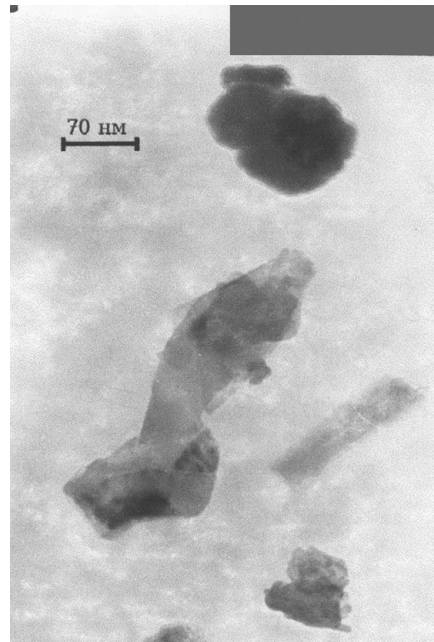


Рис. 6. Протопродукты фазообразовательного процесса, полученные в приповерхностном слое при pH = 5

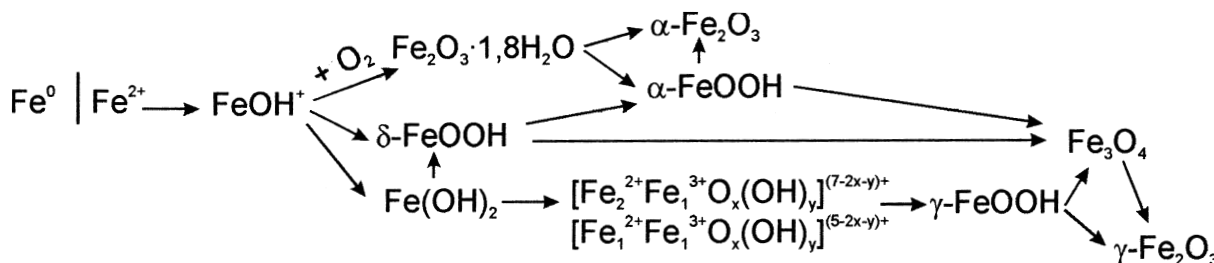
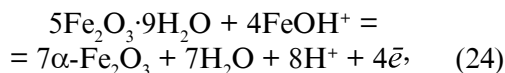
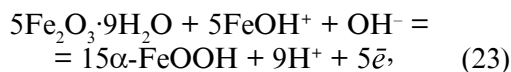
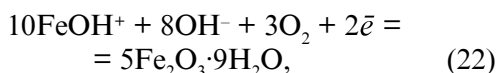


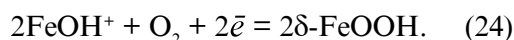
Рис. 7. Схема последовательности фазовых трансформаций, проходящих в системе Fe⁰ — H₂O — O₂ при значении pH дисперсионной среды 6,0—9,7

ких условиях являются фазы ферригидрита, гетита, гематита, лепидокрокита, маггемита, магнетита и δ-FeOOH. Схема процесса фазообразования представлена на рис.7.

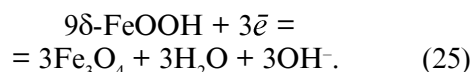
Фазообразование с участием этого гидроксोकатиона FeOH⁺ проходит в ПСЖД, ППСЖД, дисперсионной среде по реакциям



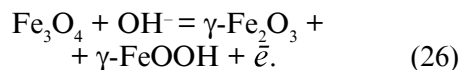
Обращает на себя внимание факт наличия в составе микроразмерных железокислородных соединений δ-FeOOH. По приведенным выше данным его формирование приурочено к диапазону pH = 1...2, в котором происходит гидролиз катионов трехвалентного железа с образованием FeOH²⁺ и Fe(OH)₂⁺. При повышении значений pH и полимеризации гидролизованых катионов железа со степенью окисления (III), фаза δ-FeOOH из состава осадка исчезает. В рассматриваемом диапазоне pH в дисперсионной среде гидролизуются катионы железа со степенью окисления (II) с образованием FeOH⁺ и в этих же условиях образуется δ-FeOOH. Реакция его образования может иметь вид



Не исключается последующая трансформация δ-FeOOH в магнетит по реакции



как это было показано на примере пассивирующих пленок на железном электроде, находящемся в щелочных растворах [23]. В то же время магнетит, полученный при заданном значении pH, неустойчив и способен окисляться, переходя в более устойчивые фазы маггемита и лепидокрокита [24, 25]:



В дисперсионной среде содержатся “фоновые” концентрации катионов железа (1,8–2,5 мг/дм³); конечные значения pH среды при исходных pH = 6,0...7,0 увеличиваются на 0,5 единиц, а при исходных значениях pH = 8,0...9,8, наоборот, снижаются на 0,5—2,0 единицы.

Электронно-микроскопический анализ образцов, полученных в описываемых условиях на начальном этапе фазообразования, характеризуется разнообразием моногидратов железа и протопродуктов реакций фазообразования. На рис. 8, а представлены типичные электронно-микроскопические изображения частиц протолепидокрокитов, ферригидрита и δ-FeOOH, полученные в ПСЖД при pH = 7,0. На рис. 8, б приведены агрегаты гетита и δ-FeOOH, частицы протолепидокрокита и частица ферригидрита, образованные в ППСЖД при pH = 7,0. На рис. 8, в. приведены изображения частиц ферригидрита и гетита, образованные в ПСЖД

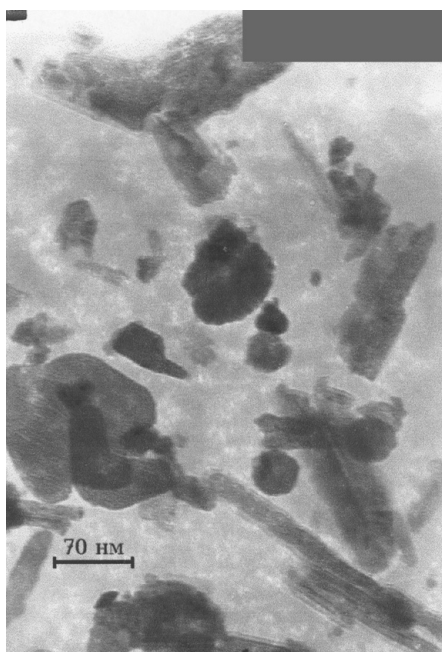
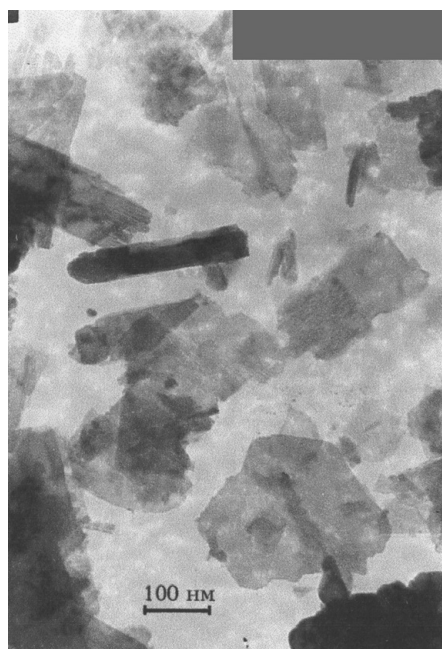
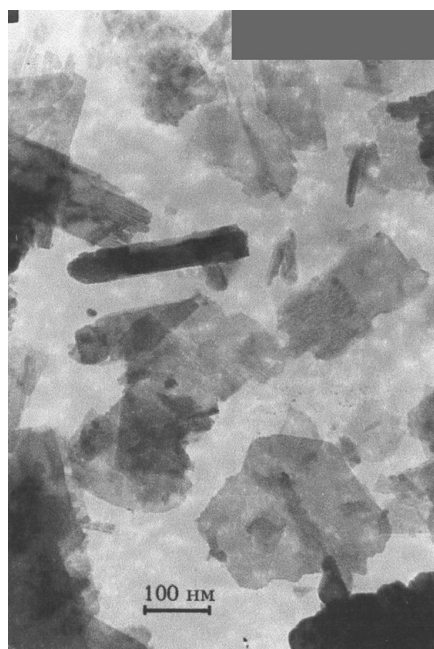
*a**б**в**г*

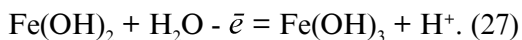
Рис. 8. Электронно-микроскопические изображения частиц, полученных в диапазоне значений $\text{pH} = 6,0\text{--}9,7$:

a — на поверхности железа ($\text{pH} = 7,0$); *б* — в приповерхностном слое ($\text{pH} = 7,0$); *в* — на поверхности железа ($\text{pH} = 9,7$); *г* — в приповерхностном слое ($\text{pH} = 9,7$)

при рН = 9,7. На рис. 8, г изображены агрегаты δ -FeOОН и частицы лепидокрокита, образованные в ППСЖД при рН = 9,7.

Процессы образования нано- и микроразмерных железокислородных структур в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ при значениях рН дисперсионной среды 11–12.

В данном диапазоне рН в дисперсионной среде не могут существовать гидролизированные и гидратированные катионы железа и, вероятно, в системе происходит быстрое образование гидроксида $Fe(OH)_2$ и его трансформация в гидроксид $Fe(OH)_3$, условно названный “аморфным гелем трехвалентного железа” [26]:



Дальнейшие преобразования данного соединения связаны с процессами структурирования с образованием коагуляционных фаз моногидратов железа по реакции



В зависимости от места локализации процесса, модификации моногидратов железа изменяются. Так, в ПСЖД образуется фаза гетита, в приповерхностном слое и в дисперсионной среде присутствуют только частицы лепидокрокита коагуляционной структуры. Схема фазообразовательного процесса представлена на рис. 9.

В дисперсионной среде общее содержание железа не превышает 2,8 мг/дм³. Значение рН снижается на 1,0—1,5 единицы по сравнению с исходным, что в отличие от фазообразования в сильноокислой дисперсионной среде, объясняется не только поступлением в нее протонов, а и связыванием в соединения гидроксид-ионов.

Обсуждение результатов

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод о том, что в образовании структур в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ участвуют все формы катионов железа, существующие в дисперсионной среде в диапазоне значений рН от 1 до 12. В то же время в наших

исследованиях мы ограничились наиболее представительными из них, не были включены в описание реакций сложные аквагидроксиокомплексы железа (III), полиядерные гидроксокомплексы и т.д. Исходя из этого были выделены пять диапазонов значений рН, зарождение и образование структур в которых проходят по предложенным нами схемам фазовых трансформаций. В первом из выделенных диапазонов (рН = 1...2) в образовании структур принимают участие гидратированные катионы Fe^{2+} и гидроксокомплексы $FeOH^{2+}$ и $Fe(OH)_2^+$; во втором (рН = 2,5...4) — происходит процесс полимеризации моноядерных гидроксокомплексов с образованием димеров $Fe_2(OH)_2^{4+}$ и $Fe_2(OH)^{5+}$, которые и участвуют в процессе формирования фаз наряду с гидратированными катионами Fe^{2+} ; в третьем диапазоне (рН = 4,5...5,5) процесс фазообразования определяют исключительно гидратированные катионы Fe^{2+} ; в четвертом (рН = 6,8...9,7) — в фазообразовании участвуют катионы $FeOH^+$; в пятом диапазоне (рН = 11...12) в системе происходит образование гидроксида Fe (II) и его окисление до гидроксида Fe (III) с последующим формированием смеси коагуляционных структур.

Данные о фазовом составе моногидратов и оксидов железа, образованных в ПСЖД, ППСЖД, дисперсионной среде позволяют выделить оптимальные условия для формирования каждой из модификаций.

Так, формирование фазы гетита проходит практически во всем диапазоне значений рН в ПСЖД, ППСЖД; наибольшее его количество формируется кислой и нейтральной областями значений рН. В растворе образование гетита прослеживается только до рН = 4. Лепидокрокит также образуется при всех выбранных значениях рН в ПСЖД и ППСЖД. Следует отметить, что в растворе количество образованного лепидокрокита растет с увеличением значения рН и выше рН = 4,5 данная фаза — единственная. Образование бета-моногидрата железа (акаганейта) связано с наличием в дисперсионной среде анионов хлора

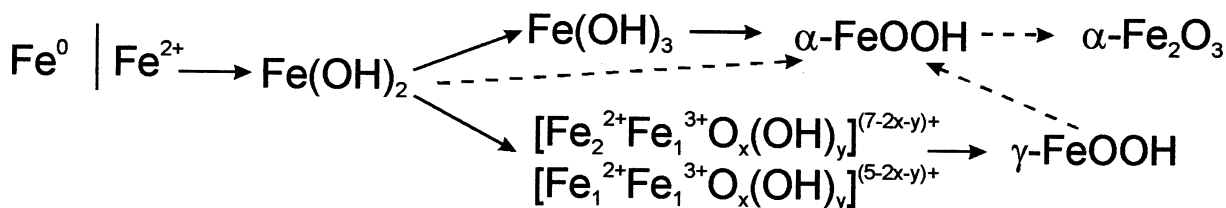


Рис. 9. Схема последовательности фазовых трансформаций, проходящих в системе $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ при значении pH дисперсионной среды 11—12

(не менее 20 мг/дм^3). Дельта-моногидрат железа обнаруживается в областях существования гидролизованых катионов железа с зарядом (+1 и +2), что, по-видимому, является обязательным условием его формирования. *Гематит* формируется в кислой и щелочной средах во всех местах локализации фазообразования, определенных для системы $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$. Фаза маггемита развита в диапазоне значений pH от 2,5 до 10 в ПСЖД и ППСЖД; в дисперсионной среде диапазон значений pH ее образования сужен от 2 до 4. Фаза ферригидрита развита преимущественно в щелочной области значений pH. Вероятно, в кислой и нейтральной среде указанное соединение полностью связывается и трансформируется. Диапазон значений pH, в котором обнаруживается фаза *магнетита*, практически полностью совпадает с условиями существования фазы маггемита. Предполагается, что указанные фазы могут существовать вместе и даже образовывать твердые растворы либо маггемит в данных условиях является продуктом деструкции магнетита.

На рис. 10. представлены результаты химического анализа растворов, позволяющих судить об интенсивности связывания катионных форм железа в соединения.

Из представленных данных видно, что накапливание железа в дисперсионной среде происходит в кислой области значений pH, что объясняется прохождением процесса ионизации железа и недостаточной скоростью связывания катионов железа в фазы железокислородных соединений. При исходном значении pH = 5 и выше процессы выхода в дисперсионную среду катионов и комплек-

сов железа и фазообразования уравновешены, что выражается в практически полном связывании катионов железа в фазы его оксидов и моногидратов.

Изменение конечных значений pH дисперсионной среды (рис. 11) позволяет судить о пути прохождения реакций фазообразования с поступлением в дисперсионную среду либо протонов, что приводит к снижению значений pH, либо гидроксид-ионов, что, соответственно, выражается в росте указанного показателя. Такие данные позволяют более точно описать реакции фазообразовательного процесса и выбрать более предпочтительные из возможных с учетом наличия реакционно способных компонентов системы. Так, в диапазоне исходных значений pH от 1,3 до 7,0 процесс фазообразования проходит в условиях либо поступ-

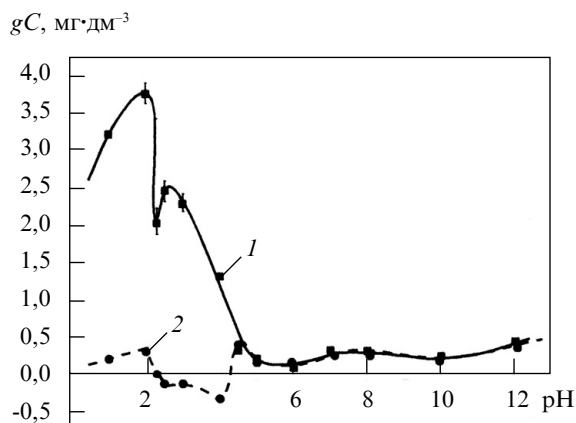


Рис. 10. Зависимость содержания катионов железа в дисперсионной среде от ее начального значения pH:

1 — общее содержание железа, 2 — содержание катионов и аквакомплексов трехвалентного железа

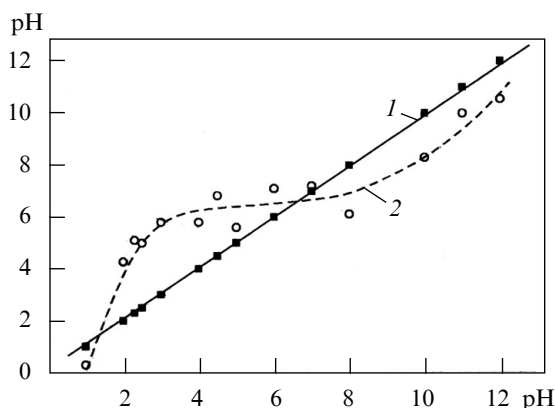


Рис. 11. Изменение значений рН дисперсионной среды в ходе прохождения фазообразования: 1 — начальное значение рН; 2 — конечное значение рН

ления в дисперсионную среду гидроксид-ионов, либо связывания протонов, что выражается в росте конечных значений рН на 1—3 единицы. При прохождении фазообразовательного процесса в диапазоне рН от 7 до 12 и при значении рН ниже 2 в систему либо поступают протоны, в частности, по реакциям (2), (4), (5), (27), либо происходит связывание гидроксид-ионов, что влечет за собой снижение конечного значения рН дисперсионной среды на 1—1,5 единицы. Анализ рис. 11 демонстрирует и тот факт, что в диапазоне значений рН от 3,0 до 9,0 система обладает буферными свойствами; это проявляется в приведении конечных значений рН указанного диапазона до 6,5. Аналогичная картина наблюдалась нами в системе гальваноконтакта железо — углерод, где диапазон буферных свойств системы был расширен от 2,0 до 12,0 [27].

Выводы

1. Исследование фазообразования в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ позволило установить его зависимость от значения рН дисперсионной среды, с которой контактирует система и выделить пять диапазонов значений рН, в которых образование структур проходит по разным механизмам. При рН = 1...2 структуры образуются за счет гидратированных

катионов Fe (II) и гидроксокомплексов $FeOH^{2+}$ и $Fe(OH)_2^+$; при рН = 2,5...4 — за счет димеров $Fe_2(OH)_2^{4+}$ и $Fe_2(OH)^{5+}$ и гидратированных катионов Fe (II); при рН = 4,5...5,5 — за счет гидратированных катионов Fe (II); при рН = 6,8...9,7 Fe (II) — с участием комплекса $FeOH^+$; при рН = 11...12 в системе образуются гидроксиды $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$.

2. На основании данных рентгенофазового анализа определены оптимальные значения рН образования каждой из изучаемых нами модификаций моногидратов и оксидов железа и реакции их образования с учетом форм нахождения катионов железа в дисперсионной среде.

3. Проведенные исследования могут быть продолжены при исследовании механизмов управления реакциями образования структур моногидратов и оксидов железа в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$.

В статье изложены результаты исследования процессов образования железокислородных структур в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$ в диапазоне значений рН дисперсионной среды от 1 до 12. В зависимости от формы нахождения катионов железа в дисперсионной среде выделены пять диапазонов значений рН, для которых описаны основные реакции фазообразовательного процесса и схемы фазовых трансформаций. Определены оптимальные значения рН формирования каждой модификации оксидов и моногидратов железа, которые образуются в системе $Fe^0 - H_2O - O_2$

Ключевые слова: Железокислородные наноразмерные структуры, фазообразование, фазовые трансформации, дисперсионная среда, значение рН, модификации оксидов и моногидратов железа

The work deals with the performed investigation of the processes for the formation of the iron-oxygen structures in the system $Fe^0 - H_2O - O_2$ in the range of the pH values of dispersion medium from 1 to 12. Five ranges of the pH values for which the main reactions of phase formation process and the schemes of phase transformations have been described depending on iron cation form being in dispersion medium. The optimal pH values of the formation of every modification of iron oxides and monohydrates, which are formed in the system $Fe^0 - H_2O - O_2$ have been determined

Key words: Iron-oxygen nanosized structures, phase formation, phase transformations, dispersion medium, pH value, modification of iron oxides and monohydrates

1. *Топкин, Ю. В., Рода И. Г., Афиногенов Н. В.* Вторичное использование вторичных осадков после обезвреживания промывных вод в гальванотехнике // Тез. Докл. Зональной конференции “Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике” — Пенза. — 1990. — С. 68.
2. *Mellenry M. E., Willard D. E., Laughlin* // Prog. Mater. Sci. — 1999. — V. 44. — P. 291.
3. *Селвуд П.* Магнетохимия. — М.: ИЛ, 1949. — 283 с.
4. *Експериментальний аналіз впливу нового біологічно активного середника – „Фероцеля” на перебіг ранового процесу в умовах інфікованої рани / М.І. Симорот, Т.М. Швець, Р.О. Денис та ін.* // В зб. НДУ удосконалення лікарів МОЗУ. — 1997. — С. 48.
5. *Kreuter J.* // J. Pharm. Biotechnol. — 1995. — V. 6. P. 463.
6. *Tibbe A.G., de Grooth B.G., Greve J.* // Nat. Biotechnol. — 1999. — V. 17. — P. 1210.
7. *Технология и стандартизация лекарств / Под ред. Акад. ИА Украины В.П. Георгиевского, Ф.А. Колева* — Харьков: ООО “РИРЕГ”, 1996. — 784 с.
8. *Roucoux A., Schulz J., Patin H.* // Chem. Rev. — 2002. — V. 102. — P. 3757.
9. *Biofunctionalization of fluorescent-magnetic-bifunctional nanospheres and their applications* // Chem. Commun. — 2005. — P. 4276.
10. *Железооксидные пигменты из отходов гальванических производств / В.М. Макаров, Г.В. Якунина, Г.М. Гайдученя, И.Л. Гершликович* // Лакокрасочные материалы и их применение. — 1088. — № 1. — С. 69—70.
11. *Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В.* Локализация процессов образования наноразмерных железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ // Сб. научн. тр. „Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии” — 2005. — Т.3, № 2. — С. 511—519.
12. *Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В.* Утворення ультрадисперсних залізо-кисневих часток при гальваностатичних умовах в системі $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ // Тези Десятої наукової конференції “Львівські хімічні читання — 2005”. — 25—27 травня 2005. — Львів, 2005. — Ф 15.
13. *Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Ващенко А.А., Надел Л.Г.* Адаптація традиційних фізико-хімічних методів розділення для дисперсних фаз залізо-кислородних сполучень // Екотехнології і ресурсосбереження. — 2005. — № 6. — С. 36 — 42.
14. *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства). — Киев: Наук. думка, 1972. — 158 с.
15. *Гипергенные окислы железа в геологических процессах / Ф.В. Чухров, Л.П. Ермилова, А.И. Горшков и др.* — М.: Наука, 1975. — 207 с.
16. *Коллоидный журнал*
17. *Прокопенко В.А., Лавриненко О.М., Мамуня С.В.* Оптимізація вилучення міді з водних розчинів при цементацийних і гальванокоагуляційних процесах в системі $\text{Fe}^0 - \text{C} - \text{Cu}^{2+}$ // Хімічна промисловість України”. — 2005. — № 5. (70) — С. 49—57.
18. *Лавриненко О.М., Мамуня С.В.* Вплив складу активуючого розчину на процес цементації міді // Тези VIII Міжнар. науково-практичної конференції “Екологія. Людина. Суспільство” НТУ України “КПІ” 11—13 травня 2005 р. — Київ, 2005. — 108.
19. *Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В.* Роль гальваноконтакта залізо — вуглерод в образванні дисперсних оксидов-гідроксидов заліза в воді і розворах електролітів // Коллоидный журнал — 2001. — Т. 63, № 4. — С. 505—509.
20. *Радовенчик В.М., Гомеля Н.Д., Лукьяк С.И.* Измерение окислительно-восстановительного потенциала при аэрации железосодержащих растворов // Химия и технология воды. — 1997. — Т. 19., № 4. — С. 339—344.
21. *Keller P.* Eigenschaften von $(\text{Cl, F, OH})_2\text{Fe}_8(\text{O, OH})_{16}$ und Akaganait. — N. Jb. Min. — 1970. — Bd. 113, H. 1.
22. *Давыдов Д.Ю.* Влияние анионов на гидролиз катионов железа с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворе // Препринт ИРЭП-28. — НАН Беларуси: Минск, 2000. — 24 с.
23. *Есипенко Ю.Ю., Сухотин А.М.* ЯГР-спектры пассивирующих пленок на железном электроде в щелочных растворах // Защита металлов. — 1988. — Т. 24, № 3. — С.
24. *Кислицын В.К., Нефедченков В.М., Руденко М.И.* Получение порошков для носителей магнитной записи. — Л.: Химия, 1976.
25. *Нефедченков В.М., Пашаев Б.П., Руденко М.И., Яковлев О.Н.* Железоокисные пигменты. — Махачкала: Дагест. Кн.изд.
26. *Krause A., Niklewski B.* Hemmkorper, welche die Allertung und Wasserabgabe des rontgenographisch-amorphen Eisen (III) — Hydroxid-Gels verhindern. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. — 1938. — Yg.71, № 2.
27. *Лавриненко О.М.* Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтактів залізо-вуглець (кокс) у водному середовищі. — Автореф. дис. ...к.х.н. — Киев, 2002. — 20 с.