

О.Ю. Павленко, Е.Н. Лавриненко, Ю.С. Щукин
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины,
O.Yu. Pavlenko, O.M. Lavrynenko, Yu.S. Shchukin
F.D. Ovcharenko Institute of Bio-Colloid Chemistry of NAS of Ukraine,

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ГЕМАТИТА ПРИ
ПРОКАЛИВАНИИ ПРОДУКТОВ РОТАЦИОННО-
КОРРОЗИОННОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ
FORMATION OF NANOSIZED HEMATITE PARTICLES
DURING THE HEATING OF ROTATION-CORROSION
DISPERGATION PRODUCTS**

Одним из важных направлений развития современной науки является разработка новых методов получения дисперсных материалов с ферромагнитными свойствами технического и медико-биологического назначения [1]. В настоящее время для получения дисперсных оксидов железа и ферритов используют ряд физико-химических методов [2]. Нами был разработан альтернативный метод получения частиц железо-кислородных фаз, в том числе ферришпинелей переходных $3d$ -металлов, в открытых системах на основе железа и сталей, который был назван методом ротационно-коррозионного диспергирования (РКД) [3]. Получение ферришпинелей при использовании в качестве фаз-прекурсоров (окси)гидроксидов, смешанных слоистых двойных гидроксидов или соответствующих оксидов требует строгого соблюдения мольного соотношений железа и второго металла, нарушение которого может привести к образованию дополнительных фаз оксидов [4].

Цель работы – исследование продуктов термической трансформации смесей железо-кислородных фаз, полученных методом ротационно-коррозионного диспергирования в присутствии солей цинка, кобальта или меди.

Объекты и методы исследования. Для проведения эксперимента в качестве дисперсионной среды была выбрана дистиллированная вода и водные растворы сульфатов цинка, кобальта и меди с концентрацией

катионов двухвалентных металлов 100 мг/дм³. Процесс формирования частиц проводили при значении pH = 6,5. Стальной электрод активировали сульфатной кислотой, промывали и приводили в контакт с дистиллированной водой при T = 50°C в течение 1 ч, после чего заменяли воду раствором соли. Полученные смеси нагревали в печи SNOL-1300 при температурах 900 °C и 1200 °C. Прогретые образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Результаты исследования. В Таблице представлены данные фазового состава, параметров кристаллических решеток и размеров кристаллитов исходных компонентов смесей и продуктов, образовавшихся в результате их прогрева. Так, независимо от природы присутствующего в дисперсионной среде катиона, в составе исходных образцов идентифицированы фазы ферришпинели (MeFe₂O₄), лепидокрокита (гамма-FeOOH) и гетита (альфа-FeOOH).

Таблица. Характеристика образцов железо-кислородных фаз, полученных методом РКД, до и после прогрева

Дисперсионная среда	Характеристика компонентов исходных смесей			Характеристика продуктов прокаливания	
	гамма-FeOOH	альфа-FeOOH	MeFe ₂ O ₄	альфа-Fe ₂ O ₃ (T=900°C)	альфа-Fe ₂ O ₃ (T=1200°C)
NiSO ₄	a = 0.3876 b = 1.2546 c = 0.3059 V=0.1482 d = 13.7	a = 0.4630 b = 0.9969 c = 0.3016 V = 0.1392 d = 14.6	a = 0.8370 V=0.5864 d = 24.8	a = 0.5040 c = 1.3761 V = 0.5071 d = 20.6	a = 0.5042 c = 1.3764 V = 0.5073 d = 24.5
CuSO ₄	a = 0.3878 b = 1.2608 c = 0.3602 V=0.1498 d = 11.7	a = 0.4648 b = 0.9966 c = 0.3040 V = 0.1408 d = 8.6	a = 0.8394 V 0.5914 d=14.27	a=0.5051 c=1.3742 V=0.5090 d=21.1	—
CoSO ₄	a = 0.3872 b = 1.2620 c = 0.3051 V=0.1491 d = 9.4	a = 0.4646 b = 0.9953 c = 0.3017 V = 0.1395 d = 13.4	a = 0.8398 V=0.5923 d = 16.7	a = 0.5004 c = 1.3824 V = 0.5001 d = 20.4	a = 0.5040 c = 1.3557 V = 0.5070 d = 27.5

Прогрев образцов при температурах 900 °С и 1200 °С привел к образованию гомогенной фазы гематита (альфа-Fe₂O₃, JCPDS card 33-0664) со средним размером кристаллитов ~ 20,7 нм. Рентгенограммы образцов, полученных после прогрева, представлены на Рис. 1. Показательно, что в системах с медью и кобальтом при 900 °С градусах наблюдаются незначительные рефлексы магнетита (Рис. 1а, Рис. 1в), которые, как было показано на примере системы с кобальтом, исчезают при повышении температуры прогрева до 1200°С (Рис. 1г). В то же время, в никельсодержащей системе образуется монофаза гематита уже при 900°С (Рис. 1б).

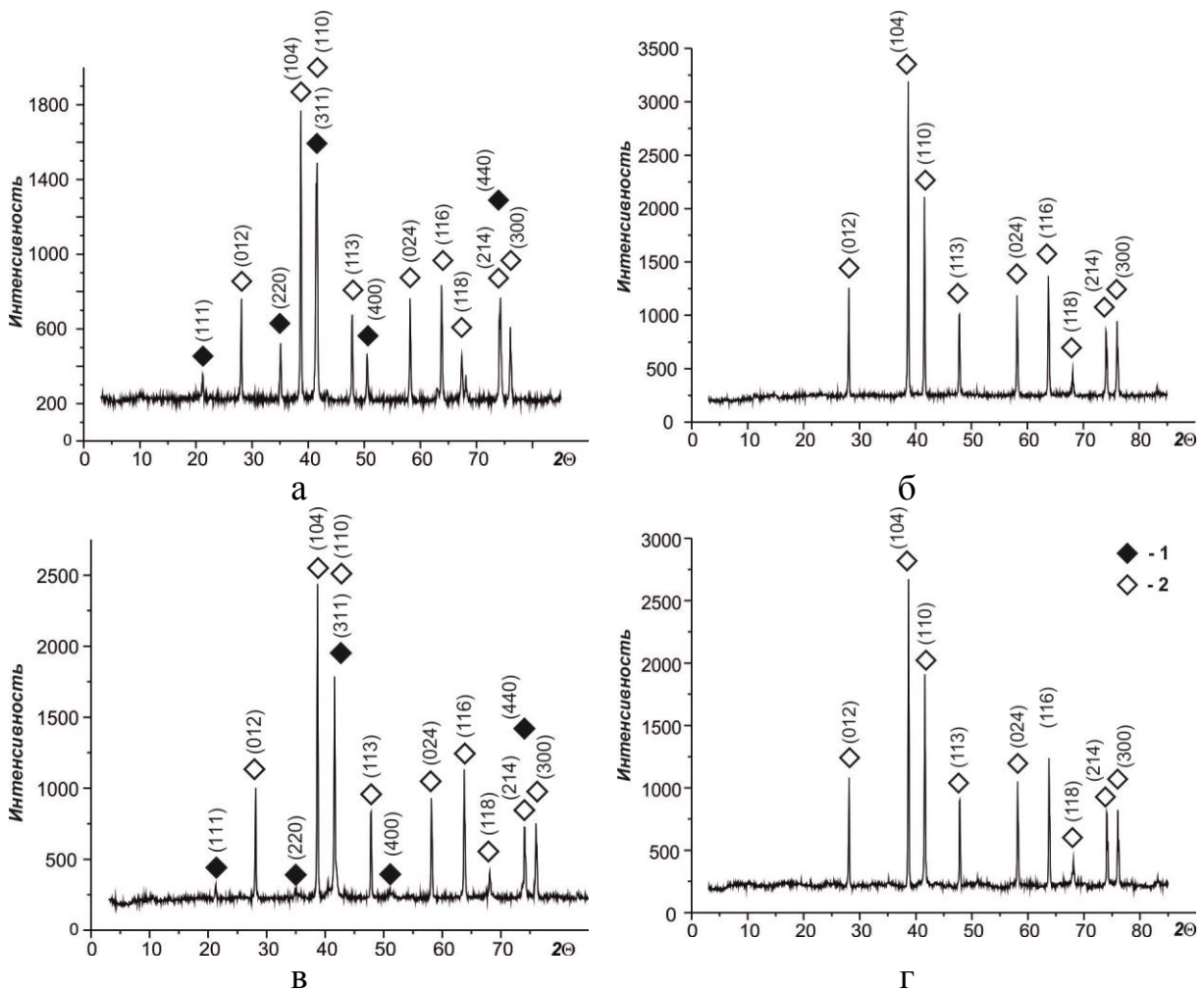
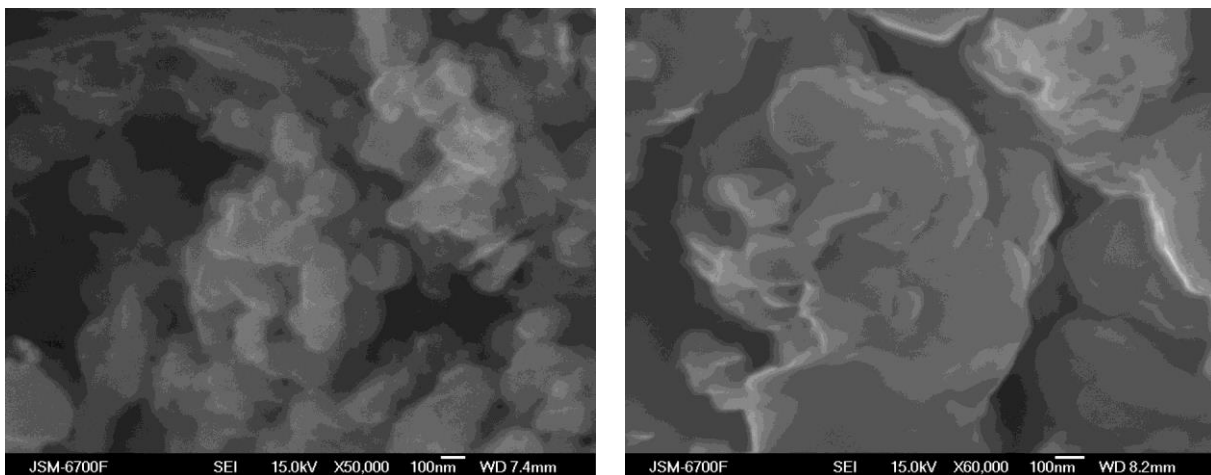


Рис. 1. Рентгенограммы образцов смесей железо-кислородных фаз, полученных методом РКД в присутствии солей: а – CuSO₄ (900°С); б – NiSO₄ (900°С); в – CoSO₄ (900°С); г – CoSO₄ (1200°С); в скобках приведены температуры прогрева. Цифрами обозначены фазы: 1 – магнетит; 2 – гематит.

Важным аспектом исследования является анализ химического состава прогретых образцов. Согласно полученным данным соотношение Fe:Co составляет 91,2:8,8 (масс.%); Fe:Cu – 93:7 (масс.%); Fe:Ni – 82:18 (масс.%), что значительно ниже ферритного соотношения 2:1. Таким образом, исходя из полученных данных, использование метода РКД не позволяет получить исходные смеси железо-кислородных фаз, обеспечивающие формирование ферришпинелей стехиометрического состава при их термической обработке. В этом случае прогрев смесей при температурах 1200 °С приводит к формированию фазы высокодисперсного гематита, допированного катионами соответствующих металлов.

На Рис. 2 представлены СЭМ изображения образцов гематита, допированного катионами кобальта и меди полученного при прокаливании исходных продуктов РКД процесса. Частицы, полученные в присутствии катионов кобальта, гомогенны, имеют сферическую форму и средний размер порядка 100-150 нм. В тоже время, частицы, полученные в присутствии катионов меди, образуют пластинчатые агрегаты микрометрового размера.



а

б

Рис. 2. СЭМ-изображения частиц гематита, образовавшихся после прогрева продуктов ротационно-коррозионного диспергирования. Исходные смеси были получены в присутствии водных растворов: а – CoSO_4 ; б – CuSO_4 .

Выводы

Исследование продуктов прокаливания смесей железо-кислородных фаз, полученных при ротационно-коррозионном диспергировании в присутствии растворов сульфатов никеля, меди или кобальта показало, что конечным продуктом термической трансформации является наноразмерный гематит, допированный катионами соответствующих металлов. Нарушение ферритного соотношения в исходных смесях не позволяет получить при использовании данного метода фаз ферришпинелей стехиометрического состава. Однако, полученные образцы гематита со средним размером кристаллитов ~20 нм гомогенны и могут быть использованы для создания ряда функциональных материалов.

Список литературы

1. Глинчук М.Д, Рагуля А.В. Наноферроики. - К.:Наук. Думка, 2010. - 312с.
2. Indira T.K., Lakshmi P.K. Magnetic Nanoparticles –A Review // Int. J. Pharm. Sci. Nanotechnol. – 2010. – V. 3, Is. 3. – pp. 1035–1042.
3. Lavrynenko O.M., Kovalchuk V.I., Natreba S.V., Ulberg Z.R. New rotation-corrosion dispergation method for obtaining of iron-oxygen nanoparticles // Nanostudies – 2013. – No 7. – pp. 295-322.
4. Li F., Liu J.J., Evans D.G., Duan X. Stoichiometric synthesis of pure MFe_2O_4 (M = Mg, Co, and Ni) spinel ferrites from tailored layered double hydroxide (hydrotalcite-like) precursors // Chemistry of Materials. – 2004. – V. 16, Is. 8. – pp. 1597–1602.