

УДК 504.064.4:658.567.3+544.77

Е.Н. Лавриненко, канд. хим. наук,
С.В. Нетреба, химик,
Ин-т биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, г. Киев

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР В СИСТЕМЕ $\text{Ст3} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{CoCl}_2$

О.М. Лавриненко, С.В. Нетреба. **Формування нанорозмірних структур в системі $\text{Ст3} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{CoCl}_2$.** Досліджено залежність фазового складу залізо-кисневих структур в системі $\text{Ст3} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{CoCl}_2$ від значення рН. На підставі аналізу термодинамічних функцій і складу продуктів фазоутворення встановлено вірогідні механізми формування нанорозмірних структур феритів кобальту і заліза.

Е.Н. Лавриненко, С.В. Нетреба. **Формирование наноразмерных структур в системе $\text{Ст3} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{CoCl}_2$.** Исследована зависимость фазового состава железо-кислородных структур в системе $\text{Ст3} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{CoCl}_2$ от значения рН. На основании анализа термодинамических функций и состава продуктов фазообразования установлены вероятные механизмы формирования наноразмерных структур ферритов кобальта и железа.

О.М. Lavrynenko, S.V. Netreba. **Nanosized structures formation in the $\text{St3} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{CoCl}_2$ system.** The dependence of iron-oxygen structures phase composition on pH values in the system $\text{St3} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{CoCl}_2$ has been researched. On the basis of thermodynamical function and phase formation products composition analysis the probable mechanisms of nanosized cobalt ferrite and magnetite formation have been established.

Наноразмерные структуры с ферро- и парамагнитными свойствами нашли свое применение при изготовлении ряда функциональных материалов в биологии, медицине, электронике, например, в качестве магнитных носителей, магнитоуправляемых датчиков, катализаторов, сенсоров, пигментов. На практике для этих целей наиболее часто используют частицы магнетита [1], металлического никеля [2], феррита кобальта [3]. Традиционно наноразмерные частицы феррита кобальта получают как физическими, так и химическими методами [4]. Исследования фазообразовательных процессов в системах на основе железа (стали) и углерода, проведенные в Институте биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, показали, что структура CoFe_2O_4 формируется на поверхности и в диффузионном (приповерхностном) слое стального электрода при его контакте с водной дисперсионной средой, содержащей катионы кобальта. На процесс формирования ультрадисперсных железо-кислородных структур в системе стального электрода влияют химический состав и значения рН водной дисперсионной среды, наличие окислителя в зоне формирования фаз, время контакта поверхности электрода с дисперсионной средой, температура проведения процесса и др. [5]. Фазообразовательный процесс, до стационарного состояния системы, проходит стадии образования зародышевых частиц (ферригидрита $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ или протолепидокрокитов $\text{Fe}_2\text{FeO}_2(\text{OH})_3$ и $\text{FeFeO}_2(\text{OH})$), их трансформации в моногидраты железа (гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ или лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$), оксиды железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Fe_3O_4) и ферриты тяжелых металлов MeFe_2O_4 .

Цель работы — исследование процесса формирования наноразмерных железо-кислородных структур при контакте стального электрода (Ст3) с водной дисперсионной средой, содержащей CoCl_2 в диапазоне значений рН 2,5...12,0.

Формирование ультрадисперсных структур проводилось в системе стального электрода при его попеременном контакте с водной дисперсионной средой и кислородом воздуха в условиях свободной аэрации системы. Дисперсионной средой выбраны растворы хлорида кобальта с концентрацией $C_{\text{Co}^{2+}} = 100 \text{ мг/дм}^3$ в диапазоне значений рН 2,5...12,0.

Методами рентгенофазового (РФА) и термографического (ДТА) анализов, электронной просвечивающей микроскопии определялся состав и размер ультрадисперсных частиц в

составе осадков. Методом химического анализа в процессе формирования фаз контролировались состав и значение pH водной дисперсионной среды.

Термодинамический анализ проведен для реакций образования ферритов кобальта и железа; термодинамические характеристики ионов и соединений взяты из справочной литературы [6...8].

Формирование наноразмерных структур в системе стального электрода проводилось при значениях pH дисперсионной среды 2,5; 4,0; 6,0; 9,5; 11,0; 12,0. Эксперимент длился до достижения системой стационарного состояния, при котором стабилизировались химический состав и значение pH водной дисперсионной среды и общая масса образующихся ультрадисперсных железо-кислородных осадков. Ход кривых (рис. 1, а) указывает на то, что при исходных значениях pH 11,0 и 12,0 концентрация железа в конце эксперимента не достигает 1 мг/дм^3 , а при значении pH 9,5 незначительно превышает это значение, достигая $2,5 \text{ мг/дм}^3$. Проведение процесса фазообразования при исходных значениях pH 4,0 и 6,5 приводит к росту конечных концентраций железа до $10...12 \text{ мг/дм}^3$, а при pH 2,5 выход в дисперсионную среду железа увеличивается до 92 мг/дм^3 . В то же время содержание в дисперсионной среде катионов Fe(III) незначительно и в кислой и нейтральной области значений pH не превышает $1,7 \text{ мг/дм}^3$, а в щелочной — $1,1 \text{ мг/дм}^3$, что указывает на доминирование катионных форм Fe(II). Анализ кинетических зависимостей изменения концентрации катионов кобальта при формировании железо-кислородных структур (рис. 1, б) показал, что при исходных значениях pH 2,5...6,5 снижение концентрации Co(II) проходит незначительно и при стационарном состоянии системы находится в пределах $45...76 \text{ мг/дм}^3$. В диапазоне значений pH 9,5...12,0 CoCl_2 подвергается гидролизу, и в дисперсионной среде изначально проходит образование структур $\text{Co}(\text{OH})_2$ (CoOOH), при этом из 100 мг/дм^3 в ионной форме при pH=9,5 остается $45,0 \text{ мг/дм}^3$; при pH=11,0...5,0 мг/дм^3 и при pH=12,0 за счет растворения $\text{Co}(\text{OH})_2$ — 30 мг/дм^3 . После формирования железо- и кобальтово-кислородных структур в щелочной среде остаточные концентрации Co(II) составляют $0,05...2,6 \text{ мг/дм}^3$. Изменение значений pH в процессе фазообразования (рис. 1, в) незначительно (на 0,8...2,0 единицы) и не приводит к нейтрализации дисперсионной среды до значений pH 6,5...8,0, как это наблюдалось в аналогичной системе в присутствии ряда катионов [9].

Как показали исследования [10], формирование железо-кислородных структур в системах железного (стального) электрода и в гальваноконтактах Ст3 – С, Fe^0 – С пространственно разделено и проходит непосредственно на поверхности электродов, в приповерхностном (диффузионном) слое и в дисперсионной среде. Анализ фазового распределения структур (% масс.) в зависимости от места локализации процесса фазообразования для системы Ст3 — $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{CoCl}_2$ (рис. 2) указывает на то, что в составе ультрадисперсных осадков доминируют структуры железо-кислородного морфологического γ -ряда – маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$, а также магнетит Fe_3O_4 и феррит кобальта CoFe_2O_4 , расчет проводился по методикам [11]. В кислой и нейтральной дисперсионной среде в составе структур поверхностного слоя (рис. 2, а) преобладает фаза маггемита (до 60 %), а в приповерхностном слое (рис. 2, б) — магнетита + феррита кобальта (до 50 %) и лепидокрокита (до 45 %). В щелочной среде содержание этих структур снижается до 25...35 %. Структуры морфологического α -ряда: ферригидрит $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$, гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ и гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ идентифицируются в сильно кислой и щелочной дисперсионной среде. Их общее содержание не превышает 6 %, за исключением образцов, полученных при значении pH 11,5...12,0, которое увеличивается до 20...35 %. При значении pH > 9,5 в составе дисперсных осадков процентное содержание феррита кобальта существенно уменьшается (до 15 %), в системе проходит формирование кислородсодержащих структур кобальта: CoOOH , $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 , CoO . Рентгенофазовый анализ структур, образованных в дисперсионной среде на удаленном от электрода расстоянии, показал наличие единственной железо-кислородной фазы – лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$, оксидов кобальта (CoO ; Co_3O_4) и его моногидрата (CoOOH).

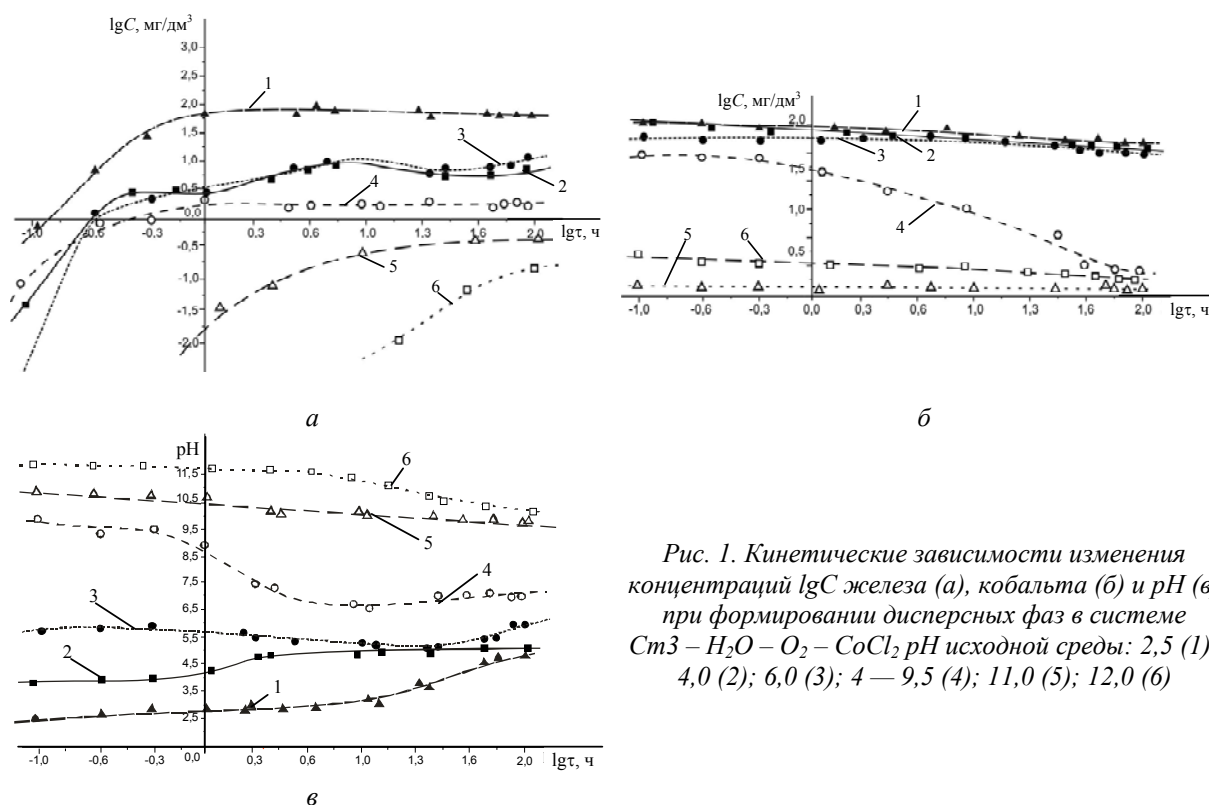


Рис. 1. Кинетические зависимости изменения концентраций lgC железа (а), кобальта (б) и pH (в) при формировании дисперсных фаз в системе СтЗ – H₂O – O₂ – CoCl₂ pH исходной среды: 2,5 (1); 4,0 (2); 6,0 (3); 4 – 9,5 (4); 11,0 (5); 12,0 (6)

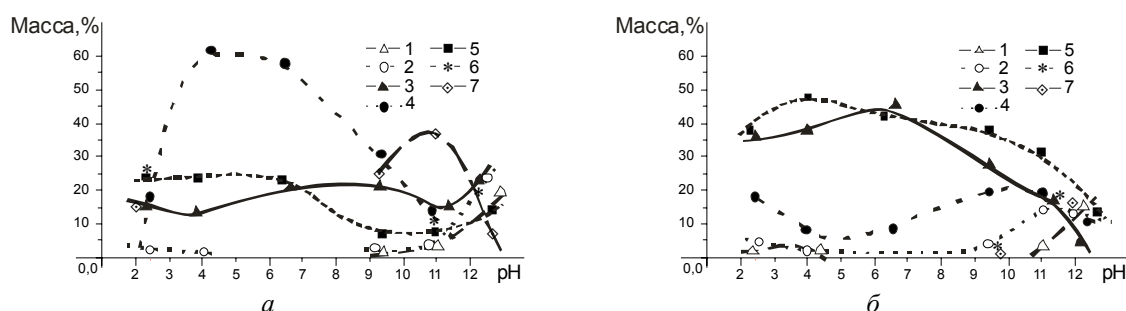


Рис. 2. Фазовое распределение ультрадисперсных структур, сформировавшихся при контакте стального электрода с кобальтсодержащей дисперсионной средой на поверхности (а), в приповерхностном слое (б): 1 — гетита α -FeOOH, 2 — гематита α -Fe₂O₃, 3 — лепидокрокита γ -FeOOH, 4 — маггемита γ -Fe₂O₃, 5 — магнетита Fe₃O₄ + феррита кобальта CoFe₂O₄, 6 — моногидрата кобальта CoOOH + гидроксида кобальта β -Co(OH)₂, 7 — оксидов кобальта Co₃O₄, CoO

На основании полученных в экспериментальной части результатов можно провести анализ физико-химических механизмов формирования железо- и кобальтово-кислородных структур в зависимости от значения pH дисперсионной среды. Так, на поверхности стального электрода в диапазоне значений pH 2,5...9,3 основным процессом формирования структур является деструкция магнетита Fe₃O₄ с образованием фаз маггемита γ -Fe₂O₃ и лепидокрокита γ -FeOOH по реакции

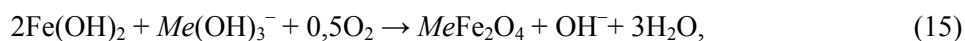
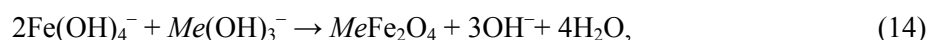
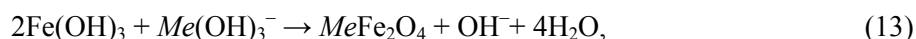
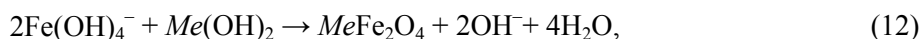
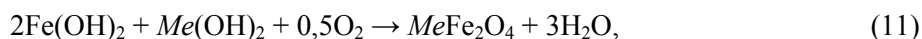
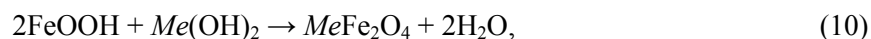
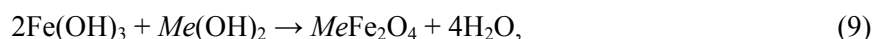
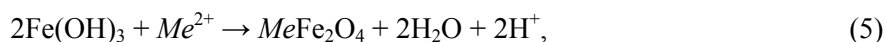


Источник гидроксила — процесс деполяризации кислорода на катодных участках стального электрода. Общая электрохимическая реакция, проходящая в системе СтЗ — H₂O — O₂, описывается уравнением



В приповерхностном (диффузионном) слое большее значение приобретают процессы формирования структур ферритов кобальта и железа (магнетита). Вероятно, снижение в нем концентрации гидроксила препятствует разрушению магнетита Fe_3O_4 , и, следовательно, уменьшает в нем процентное содержание образующегося маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Анализ механизма формирования ферритов кобальта и железа (магнетита) при контакте стали с водной дисперсионной средой в диапазоне значений pH 2,5...12,0 целесообразно проводить с учетом формы нахождения в ней катионов железа и кобальта, что определяется гидролизом, составом аквагидроксикомплексов и гидроксидов (моногидратов). Исходя из значений pH, при которых проводилось формирование структур, можно предположить, что реакции ферритообразования имеют следующий вид:



Одновременно, вероятность тех или иных реакций формирования структур ферритов оценивается не только по величинам их термодинамических функций, но и по конечным продуктам фазообразовательного процесса. Значения потенциала Гиббса [12], рассчитанные для всех перечисленных реакций (см. таблицу), с термодинамической точки зрения допускают прохождение большинства из них. В то же время, важным моментом анализа формирования структур в системе стального электрода или в системе сталь-углерод является учет их свойства “выравнивать” конечные значения pH дисперсионной среды до 6,5...8,0 в диапазоне исходных значений 1,5...12,0 [9]. Например, в диапазоне значений pH 2,5...9,5 Co(II) и Fe(II) находятся в форме гидратированных катионов Me^{2+} , где теоретически они могут вступать во взаимодействие с моно- и полиядерными гидроксокомплексами железа (III), моноядерным гидроксокомплексом железа(II), гидроксидами железа (III) и (II) по реакциям (3)...(8). Однако прохождение данных реакций сопровождается выделением протонов, что приводит к понижению значения pH дисперсионной среды при исходном значении $\text{pH} < 4,1$, а это противоречит полученной закономерности гальванокоагуляционной нейтрализации растворов. В то же время реакции (5)...(8) могут реализовываться при формировании структур в системе стального электрода, контактирующего с нейтральной и слабощелочной дисперсионной средой (до значения pH 9,5), где образовавшиеся протоны нейтрализуют гидроксил и снижают значение pH дисперсионной среды. Аналогично, для систем стального электрода и гальваноконтакта Ст3 – С нехарактерны реакции (13)...(16), где при $\text{pH} > 11$ взаимодействие гидроксидов железа и кобальта с продуктами их растворения — анионными комплексами $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ и $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ — проходит с образованием гидроксила. Уравнения (9), (10) описывают

реакции образования ферритов при совместном осаждении гидроксида и монгидрата Fe(III) с $Me(OH)_2$, но позитивный потенциал Гиббса обеих реакций отрицает их вероятность. В то же время, термодинамика допускает формирование ферритов в процессе совместного осаждения гидроксидов двухвалентных металлов при окислении Fe(II) в ходе фазообразования. Данный процесс проходит без изменения pH дисперсионной среды и описывается уравнением (11).

Обобщая результаты анализа термодинамических функций реакций ферритообразования в системе стального электрода, можно сделать вывод о том, что обязательным условием формирования ферритов является наличие в зоне реакции Fe(II) в форме моноядерного гидроксокомплекса $Fe(OH)^+$ либо его гидроксида $Fe(OH)_2$; кислорода, и катиона либо гидроксида второго металла, входящего в феррит. Таким условиям удовлетворяют реакции, описанные уравнениями (6), (7), (11).

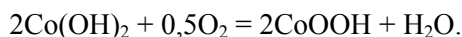
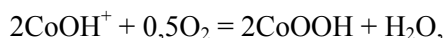
Термодинамические свойства реакций фазообразования в системе стального электрода, контактирующего с водной дисперсионной средой, содержащей $CoCl_2$

№ реакции	pH прохождения	ΔH^0_{298} , ккал/моль		S_{298} , кал/(моль·град)		$-\Delta G^0_{298}$ ккал/моль	
		Fe_3O_4	$CoFe_2O_4$	Fe_3O_4	$CoFe_2O_4$	Fe_3O_4	$CoFe_2O_4$
3	2,5	18,37	5,14	68,6	66,8	2,07	14,77
4	2,5	31,46	18,23	143,22	141,42	11,22	23,91
5	4,0...9,5	21,8	8,57	-19,42	-21,22	-27,59	-14,89
6	6,5...9,5	-18,55	-31,78	61,26	59,46	36,81	49,5
7	9,5	-41,31	-52,98	-16,26	-18,16	невозможна	47,57
8	9,5...12	22,03	8,8	27,8	26,0	-13,74	-1,052
9	9,5...12	-0,96	-12,63	-96,94	-98,84	невозможна	-16,82
10	9,5...12	-0,73	-12,4	-49,72	-51,62	-14,09	-2,98
11	11...12	-62,84	-74,51	-85,68	-87,58	37,31	48,42
12	12	н/р*	н/р	н/р	н/р	25,59**	36,53
13	12	н/р	н/р	н/р	н/р	невозможна	29,04
14	12	н/р	н/р	н/р	н/р	невозможна	42,42
15	12	н/р	н/р	н/р	н/р	невозможна	84,62
16	12	н/р	н/р	н/р	н/р	10,78	22,86

* — отсутствуют справочные данные, расчет термодинамических функций не проводился;

** — при отсутствии справочных значений ΔH^0_{298} и S_{298} расчет $-\Delta G^0_{реакции}$ проводился по $-\Delta G^0_{298}$ индивидуальных веществ

Развитие структур железо-кислородного α -ряда, характерное для диапазонов значений pH 2,5...4,5 и 9,5...12,0, связано с фазовыми трансформациями: ферригидрит $Fe_5O_3(OH)_9 \rightarrow$ гетит α - $FeOOH$ и ферригидрит $Fe_5O_3(OH)_9 \rightarrow$ гематит α - Fe_2O_3 [15]. Наиболее вероятные реакции образования моногидрата кобальта $CoOOH$ в диапазоне pH 9,5...12,0 проходят при окислении $Co(II)$ по реакциям



Совместное осаждение $CoOOH$ с $Co(OH)_2$, в свою очередь, может привести к образованию оксида Co_3O_4 по реакции аналогичной реакции (10) образования магнетита



Учитывая изложенное можно сделать следующие выводы:

При формировании ультрадисперсных структур в системе стального электрода, контактирующего с дисперсионной средой, содержащей $CoCl_2$, между значением pH и концентрацией железа (II) установлена обратная корреляционная зависимость. Концентрация кобальта в условиях эксперимента уменьшается в среднем на 40 %. Во всем исходном диапазоне pH дисперсионной среды (2,5...12,0) достижение системой стационарного состояния сопровождается смещением pH в область нейтральных значений на 1...2 единицы.

Фазообразовательный процесс проходит на поверхности стального электрода, в его диффузионном (приповерхностном) слое и в дисперсионной среде. Фазовое распределение и тип структур зависит от значения рН дисперсионной среды, с которой контактирует поверхность стального электрода; так, при значении рН 2,5...9,5 образуются CoFe_2O_4 , Fe_3O_4 и структуры железо-кислородного морфологического γ -ряда, а при рН > 9,5 — CoOOH , $\beta\text{-Co(OH)}_2$, Co_3O_4 , CoO и структуры морфологического α -ряда.

Термодинамический анализ функций реакций ферритообразования позволил определить в качестве наиболее вероятного механизма формирования структур ферритов в системе стального электрода процесс взаимодействия моноядерного гидроксокомплекса или гидроксида железа (II) с катионами или гидроксидами двухвалентного металла в присутствии кислорода.

Литература

1. Biofunctionalization of fluorescent-magnetic-bifunctional nanospheres and their applications // Chem. Commun. — 2005. — P. 4276.
2. Лобаз, В.Р. Синтез і реакції полімер-мінеральних магнітних частинок Fe_3O_4 та Ni з олігопероксидною оболонкою / В.Р. Лобаз: Автореф. дис.... канд. хім. наук — Львів: 2006. — 19 с.
3. Адсорбционные свойства наноразмерного феррита кобальтаотносительно белковых молекул / [А.Г. Першина, А.Э. Сазонов, В.И. Итин и др.] // Тези конф. “Нанорозмірні системи. Будова-властивості-технології”, 21 — 23 листоп. 2007 р. — К., 2007. — С. 448.
4. Microwave synthesis and characterization of Co-ferrite nanoparticles / [F. Bensebaa, F. Zavaliche, P. L'Ecuyer and others] // J. of Colloid and Interface Science. — 2004. — Vol. 227. — P. 104 — 110.
5. Лавриненко, Е.Н. Формирование нано- и микроразмерных железо-кислородных структур в системах $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ и $\text{Fe}^0\text{-C-H}_2\text{O-O}_2$ / Е.Н. Лавриненко // Сб. науч. тр. “Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии”. — К.: 2007. — Т. 5, спецвып. № 1. — С. 217 — 228.
6. Карапетьянц, М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. — М.: Химия, 1968. — 471 с.
7. Карпов, И.К. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии / И.К. Карпов, С.А. Кашик, В.Д. Пампура. — М.: Наука, 1971. — 385 с.
8. Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин (для геологов) — 4 изд. / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. — М.: Атомиздат, 1971. — 240 с.
9. Лавриненко, О.М. Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтактів залізо — вуглець (кокс) у водному середовищі / О.М. Лавриненко: автореф. дис.... канд. хім. наук — К., 2002. — 20 с.
10. Прокопенко, В.А. Локализация процессов образования наноразмерных железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ / В.А. Прокопенко, Е.Н. Лавриненко, С.В. Мамуня // Сб. науч. тр. “Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии”. — К., 2005. — Т. 3, № 2. — С. 513 — 520.
11. Адаптация традиционных физико-химических методов разделения для дисперсных фаз железо-кислородных соединений / [В.А. Прокопенко, Е.Н. Лавриненко, А.А. Ващенко, Л.Г. Надел] // Эко-технологии и ресурсосбережение. — 2005. — № 6. — С. 36 — 42.
12. Булах, А.Г. Методы термодинамики в минералогии / А.Г. Булах. — Л.: Недра, 1974. — 184 с.

Рецензент д-р хим. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Куншенко Б.В.

Поступила в редакцию 19 мая 2008 г.