

ФОРМУВАННЯ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ ЗАЛІЗОКСИДНИХ МІНЕРАЛІВ У СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ТА ВУГЛЕЦЮ

Досліджено процеси формування ультрадисперсних залізооксидних мінералів на поверхні заліза за вільного надходження в систему кисню повітря. Простежено фазові перетворення структур Fe^{2+} – Fe^{3+} -шаруватих подвійних гідроксидів залежно від наявності у дисперсійному середовищі катіонів Fe^{2+} або Fe^{3+} та надходження окисника. Показано, що варіювання фізико-хімічними умовами процесу фазоутворення в системах на основі заліза та вуглецю дає змогу цілеспрямовано формувати ультрадисперсні залізооксидні мінерали різних кристалографічних модифікацій та ступеня окиснення.

На сьогодні розвиток новітніх технологій зумовив потребу в ультрадисперсних матеріалах на основі мінералів природного або штучного походження. Насамперед мова йде про структури, які належать до класу оксидів і містять у своєму складі катіони заліза, тобто оксигідроксиди (моногідрати) та оксиди заліза. Суттєва відмінність у фізико-хімічних і колоїдно-хімічних властивостях залізооксидних мінералів різних кристалографічних модифікацій та ступеня окиснення дає змогу конкретизувати вимоги до мінеральної сировини і виділяти серед оксигідроксидів заліза окремі фази гетиту α - $FeOOH$, акаганейту β - $FeOOH$, лепідокрокіту γ - $FeOOH$ або фероксигіту \square - $FeOOH$ (парамагнітного) і δ' - $FeOOH$ (немагнітного), а серед оксидів — фази гематиту α - Fe_2O_3 , магеміту γ - Fe_2O_3 або магнетиту $FeFe_2O_4$ [1]. Значну увагу звертають також на первинні (зародкові) залізо-кисневі фази феригідриту $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ та Fe^{2+} – Fe^{3+} -шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ; Green Rust), які внаслідок великої сорбційної та каталітичної активності здатні взаємодіяти з компонентами дисперсійного середовища і фазових перетворень в ультрадисперсні оксиди заліза та ферити відповідних металів [2].

Нано- та мікророзмірні часточки оксидів і оксигідроксидів заліза використовують для створення багатьох функціональних матеріалів технічного [3] та медико-біологічного призначення [4], а саме носіїв магнітного запису [5], магнітокерованих датчиків [6], каталізаторів [7], сенсорів [8], пігментів [9], сорбентів [10], композитів і композиційних матеріалів різного складу та призначення (див., наприклад: [11]). Увага дослідників до магніточутливих та біосумісних залізооксидних мінералів з нанометровими розмірами часточок зумовлена можливістю керування їх рухом у біологічних середовищах за допомогою зовніш-

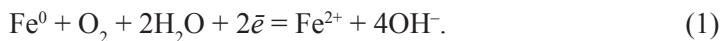
нього магнітного поля, що використовують для спрямованого транспортування лікарських препаратів до хворих клітин та органів [12], створення контрольованих локальних гіпертермічних зон [13], розробки засобів ранньої діагностики онкозахворювань [14] і таргетної терапії [15]; крім того, зазначені мінерали використовують як допоміжні речовини лікарських препаратів [16]. Таким чином, попит на ультрадисперсні мінеральні утворення підштовхує розробку сучасних методологій цілеспрямованого синтезу окремих модифікацій оксигідроксидів і оксидів заліза заданого розміру та властивостей.

У лабораторних умовах ультрадисперсні мінерали отримують за сумісного осадження солей Fe^{2+} та Fe^{3+} у слаболужному дисперсійному середовищі [17] або методом мікроемulsій [18—20] з подальшою термічною обробкою осаду, піролізом аерозолів [21], термічною деструкцією солей заліза [22], золь-гель синтезом [23], електрохімічним синтезом на поверхні залізних електродів, що розчиняються [24], або інертних електродів, які контактують із залізовмісними електролітами [25].

Альтернативним методом отримання індивідуальних ультрадисперсних залізооксидних мінералів і мінеральних сумішей є їх формування у системах на основі заліза та вуглецю, які контактують з водним дисперсійним середовищем в умовах контрольованого надходження окисника [26]. Головними чинниками, які впливають на процес утворення ультрадисперсних залізооксидних мінералів у подібних системах слід вважати хімічний склад та величину рН дисперсійного середовища, яка визначає наявність у системі гідратованих і гідролізованих комплексів заліза або реакційноздатних рентгеноаморфних гідроксидів заліза $Fe(OH)_2$ і $Fe(OH)_3$, швидкість окиснення Fe^{2+} в умовах аерації системи, наявність O_2 , CO_2 , N_2 , інертних газів, температуру тощо [27].

Мета цієї статті — аналіз колоїдно-хімічних механізмів зародження і фазових перетворень ультрадисперсних залізооксидних мінералів на поверхні залізного електрода, який контактує з водним дисперсійним середовищем під час вільного надходження в систему кисню повітря за стандартних умов (тиск 1 атм ($1 \cdot 10^5$ Па), температура 25 °С).

В основу процесу фазоутворення в системах на основі заліза та вуглецю покладено просторово розділену електрохімічну реакцію анодного розчинення залізної складової (металічного заліза або сталей) та деполаризації кисню на вуглецевій складовій (коксу, вуглецю) або катодних ділянках сталі (графіті, цементиті) без подачі потенціалу. В загальному вигляді цей процес описують рівнянням



Унаслідок перебігу такої реакції в систему поступово надходять катіони Fe^{2+} , гідроксил та кисень, які здатні взаємодіяти та брати участь у зародженні на поверхні та у приповерхневому шарі залізної складової нанорозмірних структур: спочатку гідроксиду заліза $Fe(OH)_2$, далі — Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ (Green Rust). Структуру ШПГ складають шари гідроксидів заліза, які утворюють октаедри $Fe^{2+} Fe^{3+}(OH)_6$, а міжшаровий простір займають аніони, які компенсують заряд Fe^{3+} для досягнення структурою електронейтральності, і молекули води. Загальна хімічна формула ШПГ може бути записана як $[Fe^{2+}_{(1-x)} Fe^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \times [(x/nA \cdot (m/n)H_2O)]^x$ [28]. Залежно від координації аніонів у міжшаровому просторі Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ можуть належати до першого або другого типу, що позначається на їх властивостях, у першу чергу здатності поступово змінювати співвідношення катіонів Fe^{2+} / Fe^{3+} у структурі GRI та сталому показнику, за будь-яких умов, у структурі GRII [29].

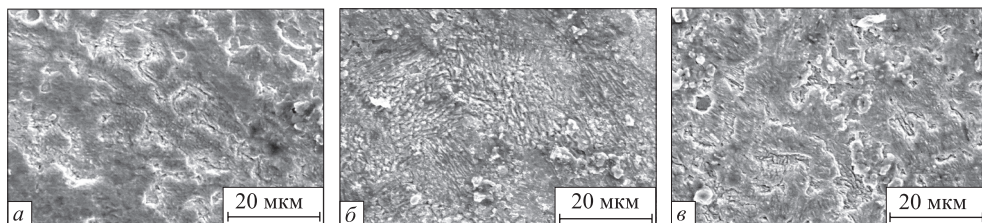


Рис. 1. Поверхня заліза в перші хвилини після контакту з водним дисперсійним середовищем: а — 1, б — 2, в — 5 хв

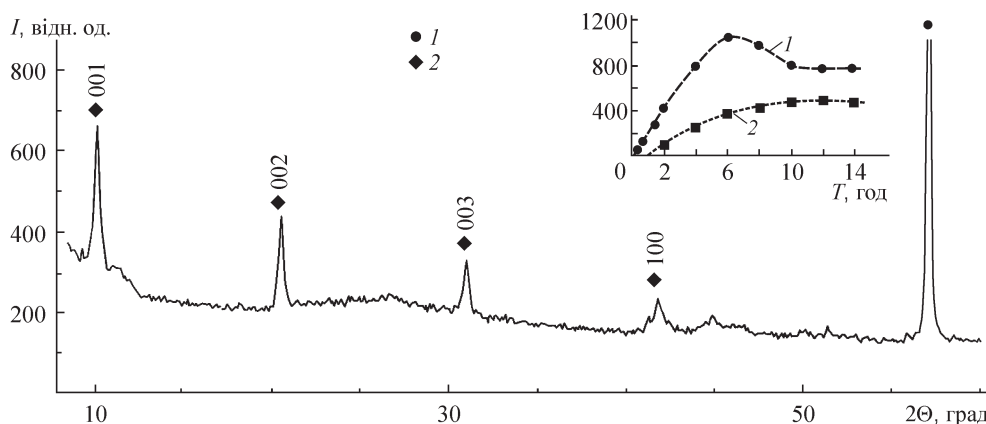


Рис. 2. Дифрактограма зразка гідроксисульфатного Green Rust: 1 — α -Fe⁰; 2 — GR(SO₄²⁻); на додатковому графіку — кінетика інтенсивності відбиття площин GR(SO₄²⁻): 1 — (001), 2 — (002)

Зародження структур на поверхні залізного електроду, яку попередньо активують 1М розчином сірчаної кислоти для видалення оксидного шару, починається вже протягом перших хвилин. На електронних мікрофотографіях поверхні заліза (рис. 1) видно, як у перші хвилини контакту з водним дисперсійним середовищем руйнується метал (відбувається його хімічне розчинення) і зароджуються первинні залізооксидні структури Green Rust.

Дослідження показало, що в умовах контакту поверхні заліза з дистильованою водою або розчинами, які містять катіони Fe²⁺, протягом перших кількох годин утворюється структура гідроксисульфатного Green Rust II (GR(SO₄²⁻), загальна формула якого, за даними [30], незмінна і відповідає Fe₄²⁺Fe₂³⁺(OH)₁₂SO₄ × × ~8H₂O; просторова група тригональна — $P\bar{3}m1$; параметри елементарної комірки: $a = 0,5524_1$ нм; $c = 1,1011_3$ нм; $V = 0,29097$ нм³; $Z = 1/2$.

На рис. 2 подано дифрактограму структури GR(SO₄²⁻) через 5 год після початку спостереження; на додатковому графіку показано кінетичні залежності інтенсивності найбільших характеристичних піків 1,090 і 0,548 нм (рефлекси (001) та (002) відповідно). Згідно з отриманими даними, протягом 5—6 год на поверхні заліза нарощуються фази Green Rust, а далі, ймовірно, починається процес її перетворення в структури оксигідроксидів заліза Fe³⁺.

Розвиток гідроксисульфатного Green Rust (GR(SO₄²⁻)), згідно з літературними першоджерелами, може проходити кількома способами, зокрема, формуванням фази гетиту α -FeOOH [31] за умов окиснення структури Fe²⁺—Fe³⁺ ШПГ киснем, розчиненим у дисперсійному середовищі, або за примусового постачання кисню до поверхні залізного електроду внаслідок його обертання

в умовах змінного контакту з повітрям і дисперсійним середовищем. Іншим типовим процесом перетворення структури Green Rust є формування фази лепідокрокиту $\gamma\text{-FeOOH}$ [32]. Проте в обох випадках, згідно з [33], механізм фазового перетворення складається з двох стадій: розчинення фази Green Rust і вторинного осадження добре впорядкованих кристалів оксигідроксидів заліза.

Водночас перетворення структур $\text{Fe}^{2+}\text{—Fe}^{3+}$ ШПГ за окиснення близько 33 % Fe^{2+} у кристалічних ґратках може відбуватись з утворенням нанорозмірного магнетиту Fe_3O_4 , який, згідно з [34], доповнює або заміщує структурні елементи Green Rust. На думку авторів [34], подальше окиснення Fe^{2+} у структурі магнетиту та Green Rust теж приводить до їх руйнування та вторинного осадження добре окристалізованих голкоподібних часточок лепідокрокиту $\gamma\text{-FeOOH}$.

Як показали наші дослідження, дифузія кисню повітря до поверхні залізного електрода та у дисперсійне середовище сприяє окисненню катіонів Fe^{2+} у кристалічних ґратках з утворенням ультрадисперсного лепідокрокиту $\gamma\text{-FeOOH}$:



Подальший розвиток $\gamma\text{-FeOOH}$ проходить за реакцією феритоутворення, перебіг якої забезпечується безперервним постачанням продуктів електрохімічного процесу до поверхні мінералу:

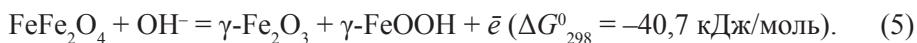


або безпосередньо



Отже, відповідно до значень термодинамічних функцій [35], перетворення структури $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ в оксигідроксиди заліза (Fe^{3+}) або магнетит може проходити за реакціями (2) — (4).

Разом з тим, як показали наші дослідження [36], інший оксид, який належить до морфологічного γ -ряду — магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, може утворюватись у цій системі лише під час руйнування структури магнетиту FeFe_2O_4 за наявності іонів гідроксилу. Продуктами такого процесу одночасно виступають дві фази: магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і лепідокрокиту $\gamma\text{-FeOOH}$:



Примусове постачання в систему окисника, наприклад кисню повітря, може спричинити окиснення магнетиту FeFe_2O_4 з утворенням фази лепідокрокиту $\gamma\text{-FeOOH}$:



а надходження в слабколужну водну суспензію ультрадисперсних оксигідроксидів заліза катіонів Fe^{2+} може знову привести до утворення фази $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ($\Delta G_{298}^0 = -9611,72 \text{ кДж}/\text{моль}$):



Таким чином, зміна режиму окиснення і надходження в систему йонів гідроксилу і Fe^{2+} , наприклад унаслідок електрохімічної окисно-відновної реакції на поверхні залізного (сталевого) електрода, дає змогу контролювати процес фазоутворення і отримувати на поверхні електрода окремі ультрадисперсні фази $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ або FeFe_2O_4 .

Зауважимо, що в приелектродному просторі (на віддаленій від поверхні заліза відстані) внаслідок прямої взаємодії між продуктами електродних процесів можливі утворення гідроксиду Fe^{2+} [37] та його окиснення до магнетиту FeFe_2O_4 :



або до $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ під час окиснення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ за наявності Fe^{2+} і SO_4^{2-} . Згідно з [38], таке перетворення носить топотактичний характер і відбувається внаслідок часткової перебудови кристалічних ґраток $\text{Fe}(\text{OH})_2$ без руйнування кристалічної комірки ($\Delta G_{298}^0 = -10592,82 \text{ кДж/моль}$):



Разом з тим структури $\text{Fe}^{2+}\text{—Fe}^{3+}$ ШПГ можуть утворюватись за участі так званих зелених комплексів, формування яких пов'язане з гідролізом катіонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , які не увійшли до складу поверхневих структур і містяться у дисперсійному середовищі. Нами були розраховані термодинамічні функції [36] із зарядом комплексів від (+4) до (−2) за співвідношення $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ у структурі комплексу 2 : 1 і від (+2) до (−1) за співвідношення $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 1$, що показало ймовірність такого перебігу реакцій у широкому діапазоні значень рН.

Ультрадисперсні мінерали можуть утворюватись на поверхні заліза разом зі структурами інших кристалографічних модифікацій. Зокрема, важливу роль у зародженні первинних залізооксидних структур на поверхні відіграє окисник, який окиснює катіони Fe^{2+} і в розчинному стані бере участь у хімічних реакціях. Під час формування залізооксидних структур в умовах примусового постачання кисню до поверхні заліза катіони Fe^{2+} окиснюються дуже швидко і первинною структурою, яка ідентифікується на поверхні, є фаза феригідриту (рис. 3, б), до структури якої входять лише катіони Fe^{3+} . Її перетворення проходить за формування α -модифікації оксигідроксиду заліза — гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$ (рис. 3, в), а далі — магнетиту FeFe_2O_4 . Водночас створення умов, за яких іонізація заліза з надходженням у систему катіонів Fe^{2+} та розрядження електронів у процесі катодної реакції суттєво уповільнюються (наприклад, за використання надчистого заліза $^{57}\text{Fe}^0$), приводить до формування виключно структури фероксигіту $\delta\text{-FeOOH}$ [39]. Надалі зародкові залізооксидні структури, як правило, розвиваються в межах відповідного морфологічного ряду. В загальному випадку надлишок окисника сприяє формуванню мінералів морфологічного α -ряду та структур конденсаційно-кристалізаційного типу. Нестача окисника, навпаки, зумовлює розвиток фаз γ -ряду та формування здебільшого структур коагуляційного типу.

Результати дослідження зразків, отриманих під час утворення ультрадисперсних структур на поверхні сталі показано на рис. 4. Під час формування структур протягом 1 доби в умовах обмеженого надходження в систему окисника і наявності катіонів Fe^{2+} (рис. 4, а) на дифрактограмі одночасно з рефlekсами $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ простежуються рефлекси фази гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$. У таких умовах формуються фази лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$ і магнетиту FeFe_2O_4 (рис. 4, б). За наявності в системі переважно катіонів Fe^{3+} протягом 2 год на поверхні заліза ідентифікується структура феригідриту з єдиним рефлексом (020) гетиту (рис. 4, в), що може вказувати на початок фазового перетворення в межах структурного α -ряду. Розвиток цих самих структур протягом 2 діб закінчується формуванням двох оксигідроксидів заліза — гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$ і лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$ (рис. 4, г). Після 3 діб перебігу процесу інтенсивність характеристичних піків гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$ і лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$ зростає, на дифрактограмі

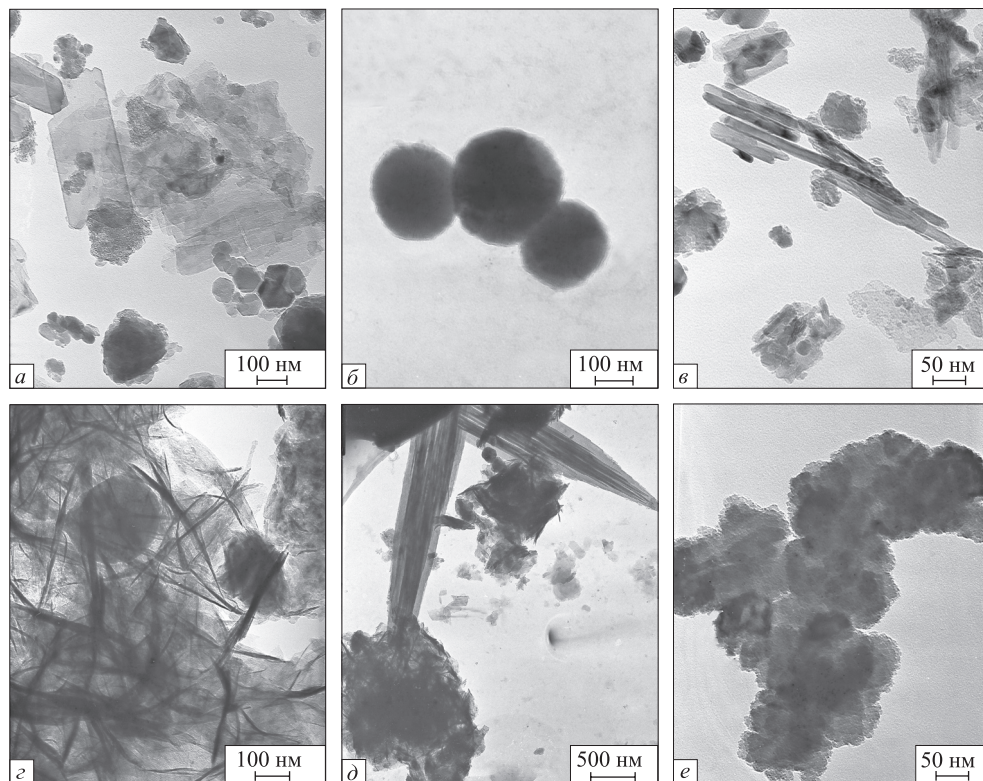


Рис. 3. Електронні мікрофотографії зразків ультрадисперсних залізооксидних мінералів: *a* — Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ; *б* — феригідрит; *в* — Green Rust і гетит $\alpha\text{-FeOOH}$; *г, д* — лепідокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$ і магеміт $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; *е* — агрегат магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

з'являються рефлекси, які відповідають структурі магнетиту FeFe_2O_4 (рис. 4, *д*). Фазовий склад поверхневих структур (лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$ і магнетиту FeFe_2O_4), які сформувались у слабкокислому дисперсійному середовищі ($\text{pH} = 3$) за наявності катіонів Fe^{3+} , може свідчити про безперервність перебігу процесу нарощування та перетворення фаз у межах морфологічного γ -ряду (рис. 4, *е*).

Нами отримані зразки ультрадисперсних залізооксидних мінералів, що сформувались у системі сталевго електрода за зміни фізико-хімічних умов процесу фазоутворення: рис. 3, *a* — структура Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ утворює пластинки розміром від 100 до 500 нм; рис. 3, *б* — глобули феригідриту діаметром до 400 нм сформувались на поверхні заліза в умовах примусового постачання кисню до поверхні електроду; рис. 3, *в* — часточки Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ (Green Rust) і голки гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$ конденсаційно-кристалізаційного типу; рис. 3, *г, д* — голчасті кристали лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$ і сферичні часточки магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; рис. 3, *е* — агрегат магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ коагуляційного типу.

Підвищення температури проведення процесу структуроутворення прискорює окиснення заліза і значною мірою впливає на склад поверхневих зародкових структур і розмір їх часточок. Наприклад, при 10 °С на поверхні утворюється єдина фаза Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ; у діапазоні значень 20—40 °С залежно від інтенсивності надходження окисника в системі можливе утворення як структур Green Rust, так і феригідриту. Підвищення температури від 50 до 90 °С веде до

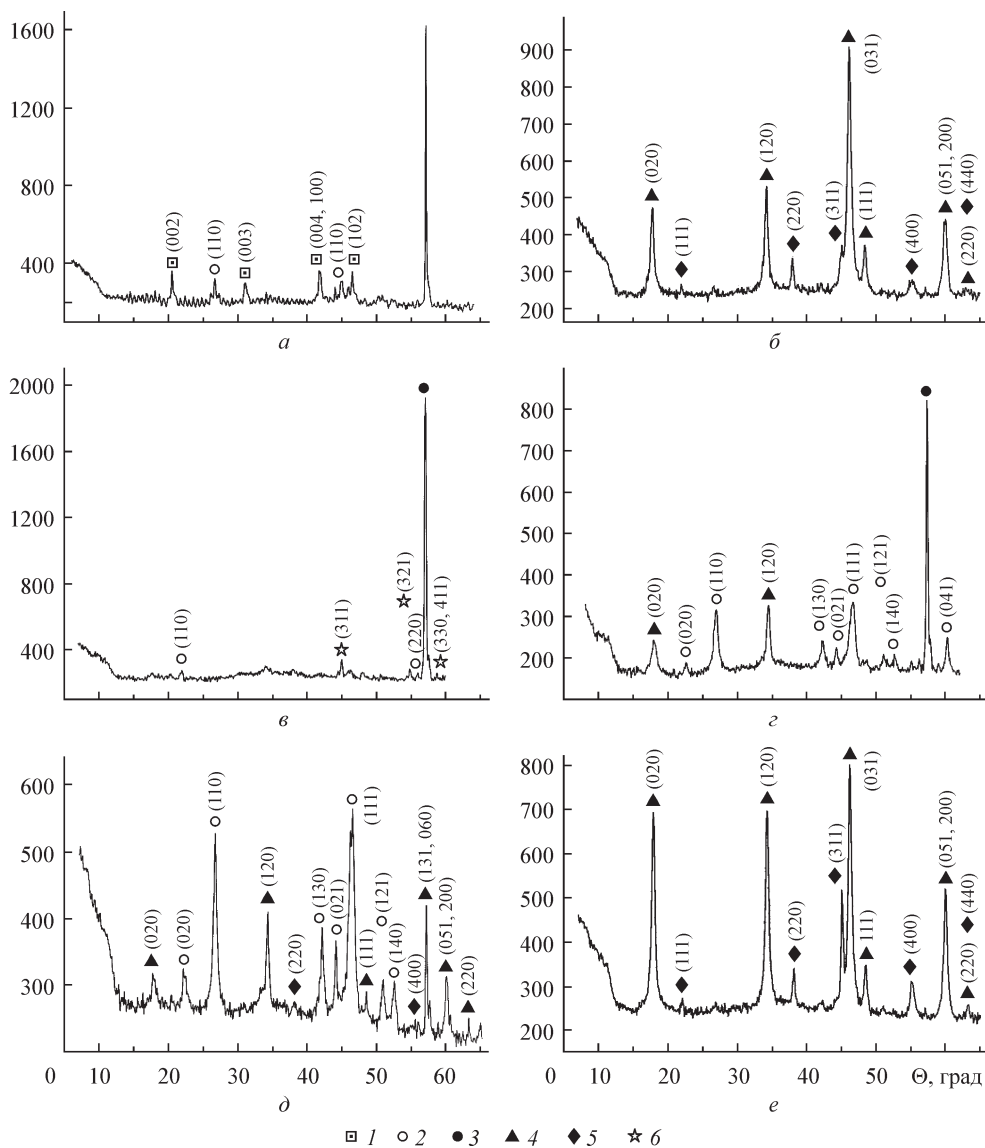


Рис. 4. Дифрактограми зразків поверхневих структур, отриманих в умовах контакту заліза з водним дисперсійним середовищем:

a — після 1 доби контакту поверхні заліза з розчином, який містить катіони Fe^{2+} ; *б* — після 3 діб формування за умов обмеженого окиснення; *в* — після 2 год формування за наявності катіонів Fe^{3+} ; *г* — те саме протягом 2 діб; *д* — те саме протягом 3 діб; *е* — те саме протягом 4 діб із слабкокислим дисперсійним середовищем ($pH = 3$) за наявності катіонів Fe^{3+} ; 1 — гідрокисульфатний $GR(SO_4^{2-})$; 2 — гетит $\alpha-FeOOH$; 3 — металічне залізо Fe^0 ; 4 — лепідокрокіт $\gamma-FeOOH$; 5 — магнетит $FeFe_2O_4$; 6 — ферригідрит

формування поверхневих нанорозмірних структур магнетиту $FeFe_2O_4$ і русти-ту (в'юститу) FeO , які за наявності кисню перетворюються на оксигідроксиди заліза — гетит $\alpha-FeOOH$ або лепідокрокіт $\gamma-FeOOH$.

Таким чином, варіювання фізико-хімічними умовами перебігу процесу структуроутворення дає змогу цілеспрямовано формувати в системах на основі заліза та вуглецю ультрадисперсні залізооксидні мінерали та контролювати їх фазові перетворення в інші структури.

Висновки. На основі даних рентгенофазового аналізу *in situ* та електронної мікроскопії досліджено процес зародження ультрадисперсних залізооксидних мінералів та їх фазових перетворень у структури оксидів заліза. Головним чинником, що впливає на перебіг процесу фазоутворення, є режим окиснення. Зокрема, утворення зародкових структур Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ (Green Rust) відбувається за наявності катіонів Fe^{2+} , а феригідриту — катіонів Fe^{3+} . Фазові перетворення зародкової поверхневої структури $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ переважно проходять у межах залізооксидного структурного γ -ряду з утворенням фаз лепідокрокиту $\gamma\text{-FeOOH}$, магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і магнетиту FeFe_2O_4 , а перетворення феригідриту — з утворенням фаз гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$ та магнетиту FeFe_2O_4 . Зміна фізико-хімічних умов процесу фазоутворення, зокрема режиму окиснення, може зсувати хід зазначеного процесу в бік деструкції (окиснення) фаз оксидів з формуванням оксигідроксидів заліза, а введення в суспензію іонів Fe^{2+} і SO_4^{2-} сприяє вторинному формуванню Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ — фази гідроксисульфатного $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$. Регулювання температури на вихідній стадії фазоутворення дає змогу отримати на поверхні нанорозмірні залізооксидні мінерали: Green Rust, феригідрит, магнетит FeFe_2O_4 або рустит FeO .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Cornell R.M., Schwertmann U.* The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses: 2nd ed. — Weinheim, German: Wiley-VCH, 2003. — 703 p.
2. *Лавриненко Е.Н.* Роль катионов железа дисперсионной среды при образовании железокислородных структур в системах на основе железа и углерода // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2008. — 6, спец. вып. 2. — С. 529—550.
3. *Практическое использование осадков, содержащих оксиды тяжелых металлов / В.М. Макаров, Е.А. Индейкин, А.П. Юсова и др.* // Химия и технол. воды. — 1984. — 6, № 1. — С. 35—37.
4. *Structural and morphological investigation of magnetic nanoparticles based on iron oxides for biomedical applications / P.S. Haddad, T.M. Martins, L. D'Souza-Li et al.* // Mat. Sci. and Eng. — 2008. — С. 28. — Р. 489—494.
5. *Кислицын В.К., Нефедченков В.М., Руденко М.И.* Получение порошков для носителей магнитной записи. — Л.: Химия, 1976. — 112 с.
6. *Селвуд П.* Магнетохимия. — М.: Изд-во иностр. лит., 1949. — 283 с.
7. *Каталитическая активность наноразмерных феррошпинелей кобальта и меди / Г.А. Долинский, Е.Н. Лавриненко, И.Н. Тодор и др.* // Наностр. материаловедение. — 2010. — № 1. — С. 59—68.
8. *Characterization of Biophysical and Metabolic Properties of Cells Labeled with Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles and Transfection Agent for Cellular MR Imaging / A.S. Arbab, L.A. Bashaw, B.R. Miller et al.* // Radiology. — 2003. — 229. — N 3. — Р. 838—846.
9. *Железооксидные пигменты из отходов гальванических производств / В.М. Макаров, Г.В. Якунина, Г.М. Гайдученя, И.Л. Гершликович* // Лакокрас. материалы и их применение. — 1988. — № 1. — С. 69—70.
10. *Khare N., Eggleston C.M., Lovelace D.M.* Sorption and direct electrochemistry of mitochondrial cytochrome C on hematite surfaces // Clays and Clay Minerals. — 2005. — 53, N 6. — Р. 564—571.
11. *Андреева А.Ф., Касумов А.М., Гавриленко В.В.* Свойства наноструктуры $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ при работе на переменном токе / Наноструктур. материаловедение. — 2010. — № 1. — С. 9—15.
12. *Розробка та властивості магніточутливих нанокompозитів для спрямованого транспорту лікарських засобів / А.Л. Петрановська, О.М. Федоренко, П.П. Горбик та ін.* // Наносистеми, наноматериали, нанотехнології. — 2005. — 3, вип. 3. — С. 812—823.
13. *Magnetic hyperthermia with Fe_3O_4 nanoparticles: the influence of particle size on energy absorption / G.F. Goya, E.Lima, Jr., A.D. Arelaro et al.* // IEEE transactions on magnetics. — 2008. — 44, N 11. — Р. 4444—4447.

14. *Yezhelyev M., Yacoub R., O'Regan R.* Inorganic nanoparticles for predictive oncology of breast cancer // *Nanomedicine (Lond.)* — 2009. — **1**. — P. 83—103.
15. *Targeted* magnetic iron oxide nanoparticles for tumor imaging and therapy / X.H. Peng, X. Qian, H. Mao et al. // *Int. J. Nanomedicine*. — 2008. — **3**(3). — P. 311—321.
16. *Технологія* и стандартизация лекарств / Под ред. акад. НАН Украины В.П. Георгиевского и проф. Ф. А. Конева. — Харьков: ООО “РИПЕГ”, 1996. — 784 с.
17. *Schwertmann U., Cornell R.M.* The iron oxides in the laboratory, Preparation and characterization. — 2nd ed. — Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2000. — 186 p.
18. *Preparation* of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process / Y. Deng, L. Wang, W. Yang et al. // *J. Magn. Mater.* — 2003. — **257**(1). — P. 69—78.
19. *Synthesis* and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion: the effect of non-ionic surfactants / S. Santra, R. Tapscott, N. Theodoropoulou et al. // *Langmuir*. — 2001. — **17**. — P. 2900—2906.
20. *Оксиды* железа в нанокластерном состоянии. Методы синтеза, структура и свойства / И.П. Суздаев, Ю.В. Максимов, В.К. Имшенник и др. // *Рос. нанотехнологии*. — 2007. — **2**, № 5—6. — С. 73—84.
21. *Kodas T.T., Hampden-Smith M.* Aerosol processing of materials. — New York: Wiley-VCH, 1999. — 680 p.
22. *Synthesis* of Monodisperse Iron Oxide Nanocrystals by Thermal Decomposition of Iron Carboxylate Salts / W.W. Yu, J.C. Falkner, C.T. Yavuz, V.L. Colvin // *Chem. Commun.* — 2004. — P. 2306—2307.
23. *Nanostructured* energetic materials using sol-gel methodologies / T.M. Tillotson, A.E. Gash, R.L. Simpson et al. // *J. Non-Cryst. Solids*. — 2001. — **285**. — P. 335—338.
24. *Electrochemical* formation of a new Fe(II)-Fe(III) hydroxy-carbonate green rust: characterization and morphology / L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin et al. // *Electrochim. Acta*. — 2001. — **46**. — P. 1815—1822.
25. *Thin* layers of iron corrosion products electrochemically deposited on inert substrates: synthesis and behavior / S. Peulon, H. Antony, L. Legrand, A. Chausse // *Electrochim. Acta*. — 2004. — **49**. — P. 2891—2899.
26. *Лавриненко О.М.* Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтактів залізо-вуглець (кокс) у водному середовищі: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. 02.00.11 колоїдна хімія. — К.: ІБКХ ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, 2002. — 18 с.
27. *Лавриненко Е.Н.* Формирование нано- и микроразмерных железо-кислородных структур в системах $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ и $\text{Fe}^0\text{-C-H}_2\text{O-O}_2$ // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. — 2007. — **5**, спец. вып. 1. — С. 141—159.
28. *Synthesis* of Fe(II-III) hydroxysulphate green rust by coprecipitation / A. Géhin, Ch. Ruby, M. Abdelmoula et al. // *Sol. St. Sci.* — 2002. — **4**, is. 1. — P. 61—66.
29. *Speciation* of iron; characterization and structure of green rusts and $\text{Fe}^{\text{II-III}}$ oxyhydrocarbonate fougérite / J.-M.R. Genin, M. Abdelmoula, Ch. Ruby, Ch. Upadhyay // *C.R. Geosci.* — 2006. — **338**. — P. 402—419.
30. *Structure* of the Fe(II—III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis / L. Simon, M. François, Ph. Refait, G. Renaudin et al. // *Sol. St. Sci.* — 2003. — **5**, is. 2. — P. 327—334.
31. *Coprecipitation* thermodynamics of iron(II—III) hydroxysulphate green rust from Fe(II) and Fe(III) salts / Ph. Refait, A. Gehin, M. Abdelmoula, J.-M.R. Genin // *Cor. Sci.* — 2003. — **45**. — P. 659—676.
32. *Schwertmann U., Fechter H.* The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite // *Clay Minerals*. — 1994. — **29**. — P. 87—92.
33. *Formation* of “ferric green rust” and/or ferrihydrite by fast oxidation of iron (II—III) hydroxychloride green rust / Ph. Refait, O. Benali, M. Abdelmoula, J.-M.R. Genin // *Cor. Sci.* — 2003. — **45** — P. 2435—2449.
34. *Structural* features in the formation of the green rust intermediate and $\gamma\text{-FeOOH}$ / R. Srinivasan, R. Lin, R.L. Spicer, B.H. Davis // *Col. and Surf. A: Physicochem. and Engin. As.* — 1996. — **113**, N 1. — P. 97—105.
35. *Каранетьянц М.Х., Каранетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 472 с.
36. *Влияние* температуры на развитие наноразмерных зародышевых железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ / Е.Н. Лавриненко, В.А. Прокопенко, Н.И. Лебовка, С.В. Мамуня // *Коллоид. журн.* — 2008. — **70**, № 3. — С. 1—8.

37. Olowe A.A., Genin J.-M.R. The mechanism of oxidation of ferrous hydroxide in sulphated aqueous media: Importance of the initial ratio of the reactants // Cor. Sci. — 1991. — **32**, is. 9. — P. 965—984.
38. Гипергенные окислы железа в геологических процессах / Ф.В. Чухров, Л.П. Ермилова, А.И. Горшков и др. — М.: Наука, 1975. — 207 с.
39. Кинетика образования железо-кислородных фаз в системе $^{57}\text{Fe}^0\text{—H}_2\text{O—O}_2$ / О.Н. Разумов, В.А. Прокопенко, Е.Н. Лавриненко и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2007. — **5**, спец. вып. 1. — С. 217—228.

Надійшла 23.06.2010

О.М. Lavrynenko

THE FORMATION AND PHASE TRANSFORMATIONS OF THE ULTRADISPERSE IRON OXIDE MINERALS IN THE IRON — CARBON SYSTEMS

The formation of the ultradisperse iron oxide minerals on the iron surface under free supply of air oxygen into the system was studied. The phase transformations of $\text{Fe}^{2+}\text{—Fe}^{3+}$ layered double hydroxides depending on the presence of Fe^{2+} or Fe^{3+} cations and supply of the oxidant have been shown. The variation of physical-chemical conditions of the process of the phase formation in the iron — carbon systems permits forming purposefully the ultradisperse iron oxides minerals of different crystallographic modifications and oxidation level.

Е.Н. Лавриненко

ФОРМИРОВАНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗОКСИДНЫХ МИНЕРАЛОВ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И УГЛЕРОДА

Исследованы процессы формирования ультрадисперсных железоксидных минералов на поверхности железа при свободном доступе в систему кислорода воздуха. Прослежены фазовые превращения структур $\text{Fe}^{2+}\text{—Fe}^{3+}$ слоистых двойных гидроксидов в зависимости от наличия в дисперсионной среде катионов Fe^{2+} или Fe^{3+} и поступления окислителя. Показано, что варьирование физико-химическими условиями процесса фазообразования в системах на основе железа и углерода позволяет целенаправленно формировать ультрадисперсные железоксидные минералы разных кристаллографических модификаций и степени окисления.